FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

141. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland;
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 141 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 5

Originalabhandlungen. Seite

Nielsch, W., u. **G. Böltz,** Zur photometrischen Kupferbestimmung als Sulfat. Mit 3 Textabbildungen 321

Schneider, A., u. **H. Beisken,** Konduktometrische Bestimmung kleiner Bleimengen. Mit 5 Textabbildungen 326

Lüdtke, M., Weitere Untersuchungen über die Hypojoditmethode zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen 337

Mayer, W., Notiz zur Methoxylbestimmung methylierter Ellagsäure- und Hexaoxydiphensäure-Derivate 345

Hirsjärvi, V. P., u. **L. Andersen,** Über die Rohfaserbestimmung. II. Mit 1 Textabbildung 348

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal.

Zur photometrischen Kupferbestimmung als Sulfat.

Von

WALTER NIELSCH und GERHARD BÖLTZ.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1953.)

Die heutige Meßgenauigkeit moderner Filterphotometer, z. B. ELKO II, gestattet es, Kupfer in Kupferlegierungen, wie Messing und Aluminiumbronzen auch in hohen Prozentsätzen schnell und genau zu bestimmen[1]. Wir haben verschiedene Reaktionen auf die Eignung zur photometrischen Bestimmung relativ großer Mengen Kupfer untersucht und wollen kurz berichten über die Grundlagen eines Verfahrens, das sich durch besondere Einfachheit in der Ausführung auszeichnet.

Die zinn*freien* Kupferlegierungen werden bei der Analyse gewöhnlich in verdünnter Salpetersäure gelöst; es liegt nahe, das hierbei gebildete Kupfernitrat zur photometrischen Messung ohne weitere farbbildende Reagenzien heranzuziehen.

Durchlässigkeitskurven von Kupfernitrat und Kupfersulfat.

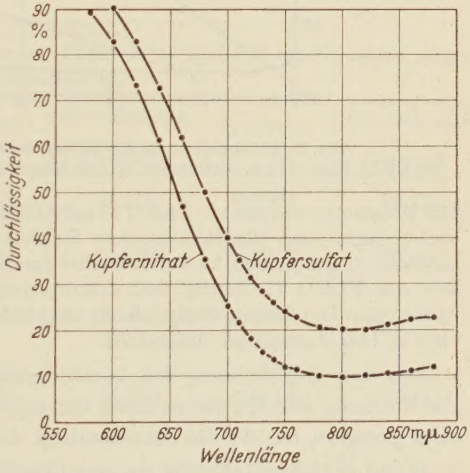


Abb. 1. Durchlässigkeitskurven von Kupfersulfat- und Kupfernitratlösungen von gleichem Kupfergehalt, gemessen mit Spektralphotometer M 4.

Um festzustellen, wo das Absorptionsmaximum von Kupfersalzen (Nitrat und Sulfat) liegt, wurden geeignete Lösungen gleicher Kupferkonzentration in einem Spektralphotometer M 4, Zeiss/Oberkochen, untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Man ersieht daraus, daß diese Kupferverbindungen ab 750 mμ ein Absorptionsmaximum haben. Man darf daher annehmen, daß das Filter S 75 E für das Filterphotometer ELKO II für die Messungen geeignet sein muß.

Abhängigkeit der Färbung von Kupfersalzen von der anwesenden Säure.

Da keine farbbildenden Reagenzien für die Kupferbestimmung Verwendung finden sollen, wurde untersucht, welchen Einfluß verschiedene Säuren und Säurekonzentrationen auf die Extinktion ausüben können. Hierzu wurde wie folgt verfahren:

Versuchsausführung. Es wurden Kupfernitrat, -sulfat, -phosphat und -perchlorat in solchen Mengen eingewogen, daß jeweils 100 mg Kupfer vorlagen. Die eingewogenen Salze wurden in einen 50 ml-Meßkolben gebracht, mit wechselnden Mengen der entsprechenden Säure versetzt und nach Temperaturausgleich aufgefüllt.

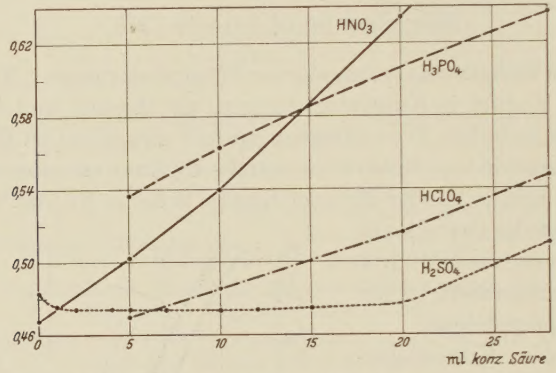


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Kupfers in verschiedenen Säuren. ELKO II, Filter S 75 E, Glühlampe, 20 mm-Küvette, jeweils 100 mg Kupfer in 50 ml Lösung.

Die Messungen wurden im ELKO II mit Glühlampe, Filter S 75 E, in 2,000 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung ohne Kupferverbindung, die die gleichen Zusätze enthielt, vorgenommen. Es wurde hierbei darauf geachtet, die erzielbare Meßgenauigkeit des ELKO II-Gerätes voll auszunutzen, so daß grundsätzlich nur an den Skalen der Durchlässigkeitsprozente abgelesen wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt.

Aus den Ergebnissen der vorstehenden Versuche ist ersichtlich, daß die Färbung des Kupfersulfates für eine photometrische Messung besonders geeignet ist, da die Anwesenheit von 4—12 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml Kupfersalzlösung die gewünschte Konstantheit der Extinktionwerte liefert. Da bei der Analyse von Kupferlegierungen aber zum Lösen der Analysenspäne Salpetersäure Verwendung findet, muß hierauf bei der Versuchsdurchführung Rücksicht genommen werden, da aus Gründen der Zeitersparnis ein Vertreiben der Salpetersäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure möglichst vermieden werden sollte.

Einfluß der Kupfersalzfärbung von weiteren wechselnden Säurenzusätzen.

Versuchsausführung. Je 1,000 g Kupfer wurden in 25 ml Salpetersäure 1:1 (Lösung 1) und gesondert in 20 ml Salpetersäure 1:1 (Lösung 2) so unter Erwärmen gelöst, daß keine wesentlichen Säureverluste eintraten. Diese Säurenmengen wurden

gewählt, da bei technischen Analysen von Kupferlegierungen bei gleicher Einwaage ungefähr 3—4 ml dieser Salpetersäure beim Lösen verbraucht werden. Beide Lösungen wurden in einem 100 ml-Meßkolben übergeführt, aufgefüllt und jeweils 20 ml-Anteile in weitere 100 ml-Meßkolben abpipettiert. Diese Kupferteilmengen von jeweils 200 mg sowohl von der Stammlösung 1 und 2 wurden mit verschiedenen Säuren versetzt.

Schwefelsäure fand Verwendung, um den Bereich sicherzustellen, in dem eine konstante Extinktion erhalten werden kann.

Phosphorsäure wurde gewählt, da noch geprüft werden sollte, ob bei Anwesenheit von Eisen diese Säure zur komplexen Bindung des Eisens, wobei Entfärbung eintritt, Verwendung finden darf.

Fluorwasserstoffsäure wurde zugesetzt, um zu prüfen, ob diese gegebenenfalls zur Entfärbung von Eisenverbindungen und zur Beseitigung von Trübungen von Siliciumdioxyd in der Analyse angewandt werden darf.

Überchlorsäure fand mit Rücksicht auf gewisse chromhaltige Kupferlegierungen Verwendung.

Die im einzelnen durchgeführten Versuche und ihre Resultate sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Meßbedingung: ELKO II, Glühlampe, Filter S 75 E, 2,000 cm-Küvetten gegen Blindlösung.

Zusatz	Extinktion Lösung 1	Durchlässigkeit % Lösung 1	Extinktion Lösung 2	Durchlässigkeit % Lösung 2
ohne	0,6075	24,70	0,6064	24,75
10 ml konz. Schwefelsäure	0,5919	25,59	0,5918	25,60
20 ml konz. Schwefelsäure	0,5918	25,60	0,5918	25,60
10 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml Fluorwasserstoffsäure	0,5919	25,59	0,5919	25,59
10 ml konz. Schwefelsäure und 4 ml Fluorwasserstoffsäure	0,5918	25,60	0,5918	25,60
10 ml konz. Phosphorsäure	0,6778	21,00	0,6684	21,46
10 ml Perchlorsäure	0,6212	23,92	0,6087	24,62
4 ml Fluorwasserstoffsäure	0,6091	24,60	0,6056	24,80
10 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml konz. Phosphorsäure	0,6198	24,00	0,6053	24,25
10 ml konz. Schwefelsäure und 8 ml konz. Phosphorsäure	0,6354	23,15	0,6249	23,72

Aus den Meßergebnissen der Tab. 1 ist ersichtlich, daß bei 200 mg Kupfer in gelöster Form in einem Volumen von 100 ml bei einem Zusatz von konz. Schwefelsäure zwischen 10—20 ml in Anwesenheit von etwa 4,0—8,0 ml Salpetersäure konstante Durchlässigkeitswerte erhalten werden. Fluorwasserstoffsäure übt bei Anwesenheit bis 4 ml, soweit Schwefelsäure im ermittelten Bereich zugleich anwesend ist, noch keinen Einfluß aus und kann daher bei technischen Legierungen, die

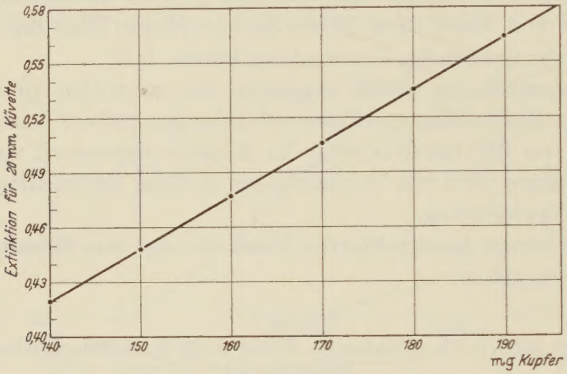


Abb. 3. Eichkurve für die Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfat mit ELKO II.

siliciumhaltig sind, ohne weiteres Verwendung finden. Flußsäure ohne gleichzeitige Anwesenheit von Schwefelsäure stört. Überchlorsäure und Phosphorsäure üben auch in Anwesenheit von Schwefelsäure einen großen Einfluß aus und sind daher bei der photometrischen Kupferbestimmung zu vermeiden.

Aufstellung der Eichkurve.

Wechselnde Mengen Kupfer zwischen 700—950 mg wurden in 25 ml Salpetersäure 1:1 gelöst, die nitrosen Gase verkocht und die Lösung nach Überführung in einen 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. Von diesen Stammlösungen wurden 20 ml Anteile entnommen und in 100 ml-Kolben übergeführt, in welchen sich schon verdünnte

Tabelle 2.

Meßbedingung: ELKO II, Glühlampe, Filter S 75 E, 2,000 cm-Küvetten gegen Blindlösung.

Kupfermenge in 100 ml	Extinktion 2 cm-Küvette	Durchlässigkeit % abgelesen
140,0 mg	0,4200	38,02
150,0 mg	0,4481	35,64
160,0 mg	0,4768	33,35
170,0 mg	0,5060	31,19
180,0 mg	0,5348	29,19
190,0 mg	0,5635	27,32

Schwefelsäuremengen befanden, die 15 ml konz. Säure enthielten. Dann wurde fast aufgefüllt und nach Temperaturausgleich sorgfältig auf die Kolbenmarke eingestellt. Diese erhaltenen Lösungen wurden im ELKO II gegen eine Blindlösung gemessen. Doch wurde in getrennten Versuchen festgestellt, daß auch die Messung gegen destilliertes Wasser zulässig ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 2 und Abb. 3 wiedergegeben.

Reproduzierbarkeit des Verfahrens.

Um die Reproduzierbarkeit der Bestimmung zu überprüfen, wurde eine größere Menge Elektrolytkupfer eingewogen und 20mal mit allen Abpipettierungen und Zusätzen die Bestimmung durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 3 wiedergegeben.

Hieraus ist ersichtlich, daß es gelingt, die Extinktionswerte der Kupferlösung einschließlich der chemischen Arbeitsgänge hierbei auf 0,0003

Tabelle 3.

Durchlässigkeit %	Abweichung vom Mittelwert der Durchlässigkeit	Extinktion 2,00-Küvette	Abweichung vom Mittelwert der Extinktion
33,81	— 0,02	$0{,}4709_5$	$+ 0{,}0002_7$
33,81	— 0,02	$0{,}4709_5$	$+ 0{,}0002_7$
33,81	— 0,02	$0{,}4709_5$	$+ 0{,}0002_7$
33,83	0,00	$0{,}4707_0$	$+ 0{,}0000_2$
33,82	— 0,01	$0{,}4708_3$	$+ 0{,}0001_5$
33,83	0,00	$0{,}4707_0$	$+ 0{,}0000_2$
33,85	+ 0,02	$0{,}4704_4$	$- 0{,}0002_4$
33,85	+ 0,02	$0{,}4704_4$	$- 0{,}0002_4$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
33,83	0,00	$0{,}4707_0$	$+ 0{,}0000_2$
33,81	— 0,02	$0{,}4709_5$	$+ 0{,}0002_7$
33,83	0,00	$0{,}4707_0$	$+ 0{,}0000_2$
33,83	0,00	$0{,}4707_0$	$+ 0{,}0000_2$
33,83	0,00	$0{,}4707_0$	$+ 0{,}0000_2$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
33,84	+ 0,01	$0{,}4705_7$	$- 0{,}0001_1$
Mittelwerte 33,83		$0{,}4706_8$	
quadratischer Mittelwert (mittl. Fehler der Einzelmessung)	0,013		$0{,}0001_6$

der Extinktion als maximale Abweichung zu ermitteln. Zumindest ist hieraus ersichtlich, daß das benutzte Gerät ELKO II bei der vorliegenden Arbeitsvorschrift sehr streng reproduzierbare Messungen durchzuführen gestattet und die chemische Arbeitsvorschrift frei von nennenswerten chemischen Verfahrensfehlern ist.

Zusammenfassung.

Es werden Bedingungen aufgezeigt, unter denen Kupfer in höheren Konzentrationen als Kupfersulfat photometrisch bestimmt werden kann. Auf Grund von Durchlässigkeitsmessungen mit einem Spektralphotometer wurde festgestellt, daß ein gut ausgeprägtes Absorptionsmaximum an derartigen Kupfersalzlösungen oberhalb 750 mμ vorliegt. Hierauf wurden mit dem Filterphotometer ELKO II unter Benutzung des Filters S 75 E photometrische Messungen an Kupfersalzlösungen durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß kleine Mengen Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von bestimmten Mengen Schwefelsäure keinen Einfluß auf die Extinktion ausüben, während der Einfluß von Phosphor- und Überchlorsäure auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure störend wirkt.

Die Verfasser danken herzlich Herrn Hüttendirektor Dr. Gossmann für die Erlaubnis, die Ergebnisse bekannt geben zu dürfen und für die Bereitstellung der benötigten Arbeitsmittel.

Literatur.

[1] Nielsch, W.: Betriebsschnellanalysen mit photometrischen Methoden. Erzmetall **1954**. — Referate: Metall **7**, 900 (1953); Angew. Chem. **65**, 601 (1953). — Nielsch, W., u. G. Böltz: Die photometrische Bestimmung des Kupfers in Kupferlegierungen. Metallkunde 1954, erscheint demnächst.

Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. Nielsch, Laucherthal/Hohenzollern.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
(Direktor: Prof. Dr. O. Glemser).

Konduktometrische Bestimmung kleiner Bleimengen.

Von
A. Schneider und H. Beisken.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. November 1953.)

Für die quantitative Bestimmung kleiner Bleimengen (< 1 mgr) mit möglichst hoher Genauigkeit — z. B. im Rahmen geologischer Altersbestimmungen — empfehlen sich bei kritischer Durchsicht der Literatur nur wenig erprobte Methoden. Hierzu gehören insbesondere die colorimetrischen Verfahren mit Dithizon und Arnoldschem Reagens sowie

die colorimetrische PbS-Bestimmung. Prinzipiell geeignet erschien uns auch die konduktometrische Bestimmung mit Schwefelwasserstoff als Maßflüssigkeit, wie sie erstmals gründlicher von der Schule G. Jander[2, 3, 7] auf ihre Anwendungsmöglichkeit auf Sulfidfällungen mit extrem kleinen Löslichkeitsprodukten (PbS, HgS, Ag_2S) untersucht wurde.

Wir haben die Methode bei Verwendung von Bleimengen zwischen 0,200 und 0,005 mg und unter möglichst sorgfältiger Beobachtung aller Fehlerquellen überprüft. Insbesondere schien uns dies wünschenswert hinsichtlich der Titerkonstanz der H_2S-Maßlösung, der bisher — wie wir zeigen können — zu geringe Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

A. Versuchsanordnung.

1. *Maßlösung.* Als Vorratsgefäß benutzten wir eine 2,5 l-Flasche, mit sorgfältig gesichertem Schliff, der die Verbindung mit einer Mikrobürette (5 ml) herstellte. Derselbe Schliff trug außerdem den Ansatz zu einem Hg-Manometer, um den Druck im Vorratsgefäß messen zu können, und schließlich einen dritten Ansatz mit Hahn und Schliff, um das Gefäß mit Stickstoff durchspülen bzw. unter leichten Druck setzen zu können. Alle Verbindungen bestanden aus Schliffen oder verschmolzenen Glasverbindungen. Schliffe waren mit Bronzefedern gegen Lockern bei innerem Überdruck der Flasche (maximal 0,5 atü) gesichert. Große Sorgfalt mußte auf ein geeignetes Hahnfett gelegt werden: normale Fette sowie Siliconfette bewährten sich nicht. Wir benutzten schließlich ein sehr zähes Fett aus in Vaseline gelöstem Rohkautschuk. — Die Bürette war mit der Vorratsflasche durch einen Hahn verbunden und wurde durch den Stickstoffüberdruck im Gefäß über ein bis auf dessen Boden reichendes Steigrohr gefüllt. Das bei der Bürettenfüllung verdrängte Gasvolumen wurde in einem am oberen Ende der Bürette befindlichen Kolben (rund 50 ml) komprimiert. Dieser hier befindliche Überdruck erleichterte wiederum das Entleeren der Bürette beim Titrieren. — Gegen die Einwirkung von Licht empfiehlt sich ein geeigneter Schutz des Vorratsgefäßes. Außerdem ist die Unterbringung in einem möglichst weitgehend temperaturkonstanten Behälter notwendig, da — wie unten gezeigt wird — die Titerkonstanz der Maßlösung in hohem Maß eine Frage der Temperaturkonstanz ist. — Die Maßlösung stellten wir durch Verdünnen einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung her. Die benutzten Lösungen waren 10^{-4} — bis 10^{-3} — normal. Schwefelwasserstoffgas entwickelten wir durch thermische Zersetzung von Magnesiumhydrogensulfid (durch Einleiten von H_2S im MgO-Aufschlämmung erhalten).

2. *Meßanordnung.* Die Leitfähigkeitsmessung führten wir nach der von G. Jander[4] ausführlich beschriebenen „visuellen Methode[2]“ durch: Ablesung der Anzeige eines in die Brücke eingebauten Strommessers in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Maßlösung. — Als Meßinstrument benutzten wir ein Gleichstrommillivoltmeter in Verbindung mit einem Wechselstromgenerator (10 Volt) mit Synchrongleichrichter nach G. Jander. Die Empfindlichkeit des Meßinstruments betrug 10^{-6} Amp je Skalenteil mit einem innneren Widerstand von 750 Ohm bei empfindlichster Schaltung, sowie bei weiteren Schaltstufen von 3×10^3, 3×10^4 und 3×10^5 Ohm. Als Brückenwiderstände benutzten wir Stöpselrheostaten, mit deren Hilfe wir zugleich die Widerstandswerte in den Leitfähigkeitsgefäßen (5000—120000 Ohm) kontrollieren konnten. — Wir verwendeten zwei Leitfähigkeitsgefäße mit 50 bzw. 25 ml Inhalt. Größen der Pt-Elektroden: 8×16 mm (35 mm Abstand) bzw. 10×20 mm (3 mm Abstand). Widerstandskapazität: 0,56 cm^{-1} bzw. 0,10 cm^{-1}. Das

größere Gefäß diente für die Bestimmung von Bleimengen > 0,04 mg. — Für genaue Messungen und ihre Auswertung ist es wegen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Lösungen wichtig, daß Maßlösung und Analysenlösung keine größeren Temperaturunterschiede aufweisen, da bei der Vermischung sonst leicht Temperaturänderungen und damit sekundäre Änderungen des Galvanometer-„Gangs" bemerkbar werden. — Zu beachten sind bei empfindlichen Messungen auch Einflüsse der Rührgeschwindigkeit und der Art der Rührung. Am besten bewährte sich ein unten abgeplatteter Glasstab als Rührer und mittlere Rührgeschwindigkeit.

3. *Ausführung der Titration. Lösungen.* Der Ablaufhahn der Bürette war capillar ausgezogen und tauchte in die Analysenlösung ein. Die Maßlösung wurde in gleichen Portionen (je 0,1 bzw. 0,2 ml) zugesetzt und der sich einstellende Galvanometerwert ermittelt. — Für die Form und damit die Auswertbarkeit der Kurven kann die Tatsache von Bedeutung werden, daß bei zu kleiner H_2S-Konzentration der Maßlösung bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes eine zu starke Verdünnung der Lösung eintritt. Die Maßlösung sollte deshalb eine 10—20fach größere Normalität als die Analysenlösung besitzen. — Empfehlenswert ist bei der Titration neutraler Pb-Lösungen auch der Ausschluß von Luft, da der CO_2-Gehalt Störungen verursachen kann. — Unsere Testlösungen stellten wir mit Bleinitrat her und kontrollierten den Gehalt konduktometrisch. — Zur Titerstellung und laufenden Kontrolle benutzten wir eine 10^{-3} n $AgNO_3$-Lösung mit konduktometrischer Endpunktbestimmung. — Alle Lösungen wurden mit Leitfähigkeitswasser angesetzt: einfach destilliertes Wasser mit anschließender zweistufiger Destillation in einer Quarzapparatur. — Zum Ansäuern der Bleilösungen verwendeten wir Salpetersäure (p. a.), die sich allerdings nicht als völlig frei von Schwermetall-Ionen erwies. Die Ergebnisse unserer systematischen Messungen bleiben jedoch hierdurch unbeeinflußt.

B. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von äußeren Faktoren.

Bei der Fällung von PbS werden äquivalente Mengen an Wasserstoff-Ionen freigemacht (= Erhöhung der Leitfähigkeit). Die Proportionalität zwischen zugesetzter H_2S-Menge und ausgefälltem PbS hat bereits G. Jander[3] durch jodometrische Titration erwiesen. Wir konnten dies bestätigen und setzen es für die Auswertung unserer Messungen voraus.

Der theoretisch idealisierte Kurvenverlauf müßte aus zwei Kurvenästen bestehen, nämlich der „Fällungskurve" (= PbS-Fällung; Zunahme der $[H^+]$ = Erhöhung der Leitfähigkeit) und der „Verdünnungskurve", auch „Reagenskurve" genannt (Verdünnung der Lösung durch Zugabe von praktisch undissoziiertem H_2S in Lösung = Abnahme der Leitfähigkeit). — Titriert man nun neutrale Bleilösungen, so ergeben sich zunächst insbesondere am Anfang der Titrationskurve bemerkenswerte Abweichungen von dem idealisierten Kurvenverlauf (Abb. 1). Die Äquivalenzpunkte ließen sich zwar bei Bleimengen über 0,2 mg konzentrationsproportional ermitteln, jedoch zeigten alle Kurven zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit und ein stark ausgeprägtes Minimum. Hierdurch wird bei Bleikonzentrationen unter 0,2 mg die Analyse rasch steigend ungenau. Die Erklärung für diesen Kurvenverlauf ergibt sich aus Versuchen, in welchen neutrale Bleinitratlösungen mit je 0,1 mg Pb mit steigenden Mengen 10^{-3} n Salpetersäure versetzt wurden. Durch Säurezugaben über 0,5 ml (Säurekonzentration = 10^{-5} n) wurde ein

praktisch idealer Kurvenverlauf erzielt. Aus diesem Befund darf geschlossen werden: Bei neutralen Lösungen werden die bei der hochdispersen PbS-Fällung freiwerdenden Wasserstoff-Ionen adsorptiv aus der Lösung weggefangen, bis sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes wird die Konzentration der frei in der Lösung beweglichen Wasserstoff-Ionen groß genug, um den theoretisch geforderten Leitfähigkeitsanstieg zu verursachen. — Wird dagegen die Lösung angesäuert, so ist sofort ab Beginn der PbS-Ausscheidung ein genügend hoher Überschuß an Wasserstoff-Ionen zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts vorhanden, so daß der „Minus-Effekt" (= anfängliche Leitfähigkeitsabnahme) mit steigender Säurekonzentration kleiner wird. Die Abhängigkeit der Kurvenverläufe von der Bleikonzentration der Lösungen bzw. den zugesetzten Säuremengen stützt diese Vorstellung*. Hierfür spricht außerdem die folgende Beobachtung: Bei den ersten Zugaben von H_2S-Wasser zur Analysenlösung tritt zunächst eine Leitfähigkeitszunahme auf, erst allmählich folgt ein Rückgang bis zu einem niedrigeren konstanten Endwert, d. h. die PbS-Fällung und die H^+-Freisetzung erfolgen momentan, die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts dagegen braucht längere Zeit. Für die praktische Durchführung einer konduktometrischen Bleibestimmung bedeutet das also, daß jeweils eine der vorgegebenen Bleimenge angepaßte Säurezugabe erforderlich ist, um auswertbare Kurven zu erhalten. Das gilt besonders für Bleikonzentrationen unter 0,2 mg. Eine zu hohe Säuremenge muß selbstverständlich vermieden werden, damit nicht Fehler durch Erhöhung der Löslichkeit des PbS (— unscharfer Knick am Äquivalenzpunkt) entstehen.

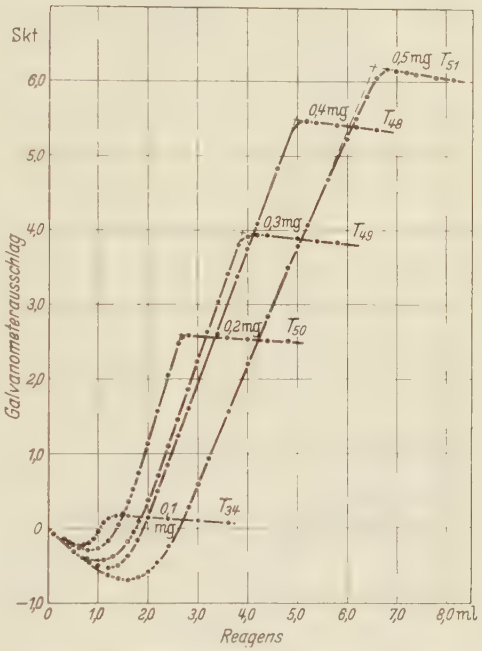


Abb. 1. Leitfähigkeitskurve: Neutrale $Pb(NO_3)_2$-Lösung, je 50 ml mit 0,1—0,5 mg Pb.

* Dieselben Ergebnisse haben wir auch bei der konduktometrischen Titration von Ag-Lösungen (0,2 mg Ag) gefunden.

Von erheblichem Einfluß auf die Kurvenform und damit die Genauigkeit der Auswertung ist auch die Art des destillierten Wassers und seine Behandlung vor

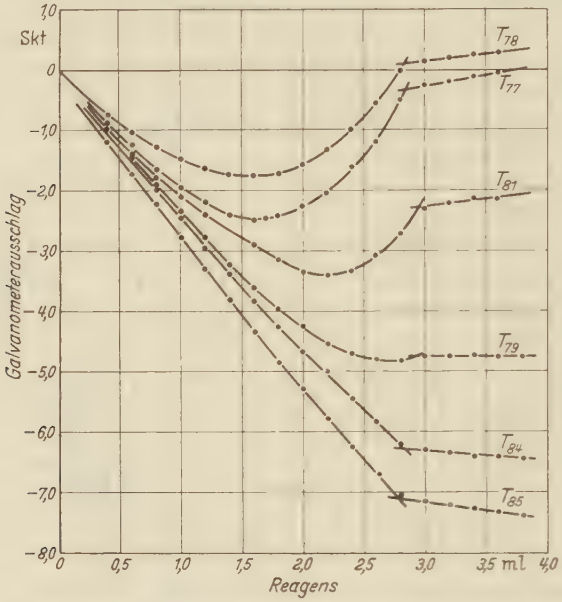


Abb. 2. Einfluß von Art und Behandlung des Wassers auf die Form der Leitfähigkeitskurven: 50 ml neutrale Lösung mit je 0,1 mg Pb.

bzw. während der Titration. Aus einer größeren Zahl von Messungen geben wir als Beispiel Abb. 2. Für T 78 wurde einige Tage altes Leitfähigkeitswasser verwendet. Für T 77 wurde dasselbe Wasser benutzt, jedoch während der Messung Stickstoff in das Leitfähigkeitsgefäß eingeleitet. Bei T 79 wurde Stickstoff auch eine halbe Stunde lang vor der Messung durch die Lösung geleitet. T 81 ergab sich mit frisch destilliertem und unter Stickstoff erkaltetem Leitfähigkeitswasser bei gleichzeitiger Begasung während der Messung. T 84 und T 85 wurden mit einfach destilliertem, ausgekochtem bzw. nicht ausgekochtem Wasser gemessen, das zusätzlich noch mit Stickstoff behandelt wurde.

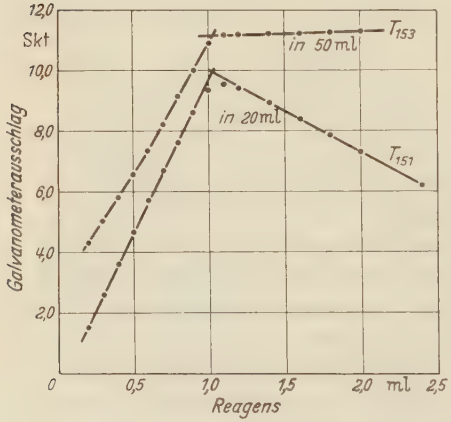


Abb. 3. Abhängigkeit der Leitfähigkeitskurven vom Volumen der Probelösung („Verdünnungseffekt"): je 0,04 mg Pb + 1 ml 10^{-3} n Salpetersäure in 50 bzw. 20 ml Lösung.

Diese Befunde sollen nur darauf hinweisen, daß auf Art und Behandlung des Wassers sorgfältig geachtet werden muß. Die Vielfalt unserer Beobachtungen in dieser Beziehung soll hier nicht im einzelnen diskutiert werden, da sie sich noch nicht

völlig einheitlich deuten lassen. Im übrigen werden die vom Wasser her zu berücksichtigenden Einflüsse häufig doch erheblich vermindert, wenn mit geeignet angesäuerten Lösungen gearbeitet wird, die sich auch aus diesem Grund empfehlen.

Daß unter dem Gesichtspunkt des Einflusses der Verdünnung durch zugesetzte Maßlösung jenseits des Äquivalenzpunktes die Wahl des Volumens des Leitfähigkeitsgefäßes wichtig wird, möge Abb. 3 zeigen. Bei beiden Messungen wurden 0,04 mg Pb in Gegenwart von 1,0 ml 10^{-3} n Salpetersäure titriert: bei T 153 in 50 ml Lösung, bei T 151 in 20 ml Lösung. — Dieser „Verdünnungseffekt" ist es schließlich, der der Methode die Grenze ihrer Anwendung setzt: Bei sehr kleinen Bleimengen (0.005 mg) in 20 ml Lösung mit 0,5 ml Säurezusatz wird überhaupt kein Leitfähigkeitsanstieg mehr beobachtet, sondern nur noch im wesentlichen der Einfluß der Verdünnung meßbar.

C. Titerverhalten der Maßlösung.

a. Einfluß des Volumenverhältnisses Flüssigkeit/Gasraum. In den eingangs zitierten Arbeiten, die sich mit der Verwendung von H_2S-Wasser als Maßlösung beschäftigen, ist die ausdrücklich betonte Annahme gemacht, daß die Lösung bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen — Lichtabschluß, Vermeidung von Zersetzungserscheinungen und Fällungen — titerkonstant bleibt, auch wenn eine größere Anzahl von Titrationen hintereinander durchgeführt wird. Diese Annahme kann nicht zutreffend sein, wie eine einfache Überlegung hinsichtlich des Gleichgewichtszustandes zwischen der im Gasraum befindlichen und der in der Flüssigkeit gelösten H_2S-Menge nahelegt: Abnahme des Flüssigkeitsvolumens bedingt eine Vergrößerung des Gasraumes über der Lösung und damit eine Verringerung ihrer H_2S-Konzentration. Wir haben diese Überlegung experimentell geprüft. Das Ergebnis ist in Abb. 4a graphisch wiedergegeben. Mit steigender Zahl hintereinander und bei gleicher Temperatur ausgeführter Titrationen wird der Verbrauch an Maßlösung wegen Erniedrigung des Titers größer. In der Versuchsreihe wurden innerhalb von 7 Std 51 Bürettenfüllungen verbraucht und 11 Titrationen ausgeführt. Die Temperatur war während der Meßreihe auf etwa $\pm$ 0,2° C konstant. Die Verschiebung des Äquivalenzpunktes zwischen der 1. und 51. Bürettenabnahme entspricht einer Titeränderung von etwa 3,6%.

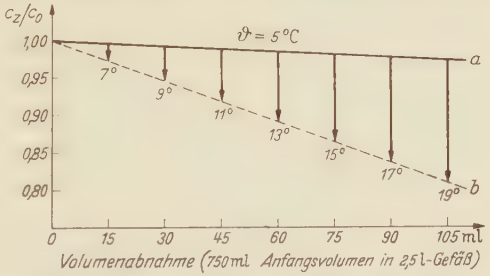


Abb. 4. Titeränderung der Maßlösung in Abhängigkeit *a* vom Verhältnis Flüssigkeitsvolumen/Gasraum, *b* von der Temperatur.

b) Temperatureinfluß. Eine weitere Beeinflussung des Titerwertes unter dem Gesichtspunkt des Lösungsgleichgewichts ist durch Temperaturschwankungen zu erwarten und auch experimentell nachweisbar. Abb 4b (s. S. 331) gibt hintereinander aufgenommene Titrationskurven wieder, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur innerhalb 7 Std von 2—20° C gesteigert wurde. Die Pb-Menge betrug jeweils 0,1 mg. Mit steigender Temperatur wurde eine sehr erhebliche Erniedrigung der H_2S-Konzentration der Lösung, d. h. ein Mehrverbrauch nachweisbar. — Das Zweiphasengleichgewicht und seine Abhängigkeit von der Temperatur bzw. dem Volumenverhältnis von Gasraum und Flüssigkeit läßt sich auf

Tabelle 1.

Volumen Vorratsgefäß Liter	Volumen Maßlösung Liter	Titerabnahme nach 50 Füllungen in %
3	1	5,4
4	2	3,3
5	3	2,3
10	8	1,1
20	18	0,4

Grund des bekannten Löslichkeitskoeffizienten ($[H_2S]$Lösung : $[H_2S]$ Gasraum[8]) exakt unter Berücksichtigung unserer Versuchsverhältnisse (2,5 l Vorratsgefäß mit 750 ml Maßlösung) berechnen. Ohne die Einzelheiten der etwas umständlichen Berechnung hier wiederzugeben[1], sei festgestellt, daß Rechnung und Experiment in guter Übereinstimmung sind. Für die analytische Praxis ist lediglich wichtig, in welcher Größenordnung beide genannten Faktoren titerändernd wirken können. Selbstverständlich können sich beide Einflüsse addieren oder subtrahieren. Für unsere Versuchsverhältnisse (2,5 l Vorratsgefäß, 750 ml H_2S-Lösung Anfangsvolumen) ergab sich als Titeränderung: 0,023% je ml Verbrauch an Maßlösung und 1,18% je Grad Temperaturänderung. Für das praktische Arbeiten ist also insbesondere Temperaturkonstanz unbedingte Voraussetzung. Dem Einfluß der Volumenänderung muß aber auch Aufmerksamkeit gewidmet werden, und zwar bei der Wahl geeignet dimensionierter Vorratsgefäße und bei einer größeren Zahl von Einzelmessungen, die notwendig werden, wenn ein sicherer Mittelwert gefunden werden soll. Tab. 1 zeigt das Ergebnis einer Überschlagsrechnung für die Titeränderung bei je 50 Bürettenfüllungen von 5 ml in Abhängigkeit von den Volumenverhältnissen.

D. Genauigkeit der Bleibestimmung.

Alle bisher erörterten Faktoren sind unter dem Gesichtspunkt der Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen zu beachten. Zur Auswertung konduktometrischer Kurven auf den absoluten Bleigehalt einer Lösung

ist weiter von besonderer Wichtigkeit, daß „Fällungskurve" und „Verdünnungskurve" (vgl. B) sich eindeutig auf den Äquivalenzpunkt extrapolieren lassen. Das ist nur dann der Fall, wenn beide Kurvenäste einen ausreichend langen, linearen Verlauf aufweisen*. Da — wie gezeigt — diese Voraussetzung insbesondere bei kleinen Bleimengen keineswegs immer gegeben ist, müssen die notwendigen, der vorliegenden Bleikonzentration angepaßten Bedingungen jeweils ermittelt werden. Nach den vorstehenden Befunden können etwa 3 Bereiche der Bleikonzentration abgegrenzt werden, für die entsprechende Bedingungen angegeben werden können:

a) Mengen über 0,2 mg Pb lassen sich sowohl in neutraler als auch in schwachsaurer Lösung erfassen (vgl. Abb. 1, S. 329). Zu hoch dosierte Säurezugaben können stärkere Abweichungen der Kurvenäste von der Linearität in der Nähe des Äquivalenzpunktes zur Folge haben (Löslichkeitserhöhungen).

b) Mengen unter 0,2 mg Pb (bis etwa 0,02 mg) erfordern besonders peinliche Einhaltung reproduzierbarer Verhältnisse hinsichtlich Acidität der Lösung bzw. Art und Behandlung des destillierten Wassers. Pb-Mengen zwischen 0,02 und 0,1 mg lassen sich durchaus auch in neutralem Medium titrieren, wenn das destillierte Wasser durch eine Stickstoffbehandlung entgast, d. h. insbesondere von CO_2 befreit wird (vgl. T 84 und

*Tabelle 2***.*

Vers. Nr.	Einsatz mg	ml Reagensverbrauch			Abweichung vom Mittel	
		abs.	je ml	Standard	µg	%
T_{90}	0,100	2,950	0,597		3,30	3,30
T_{91}	0,080	2,390	0,591		1,80	2,25
T_{92}	0,060	1,680	0,561	0,578	1,76	2,94
T_{93}	0,040	1,135	0,561		1,16	2,94
T_{94}	0,020	0,565	0,580		0,07	0,35

T 85, Abb. 2, S. 330). In Tab. 2 sind die Ergebnisse einer derartigen Meßreihe wiedergegeben. Die Genauigkeit der Meßwerte in diesem Konzentrationsbereich kann allgemein mit etwa 2—5% je nach Zahl der Einzelmessungen angegeben werden. Sicherer ist für diese Bleimengen nach unserer Erfahrung jedoch das Arbeiten in schwach (!) angesäuerten Lösungen, die

* Wir erörtern hier lediglich die übliche graphische Auswertung, da die rechnerische (vgl. PIEPER[6] bzw. MIKA[5]) uns keine Vorteile zu bieten scheint und gegenüber Meßfehlern eher empfindlicher ist.

** Die Angaben der Tab. 2—5 sind hinsichtlich der verbrauchten Mengen Maßlösung untereinander nicht vergleichbar, da für die verschiedenen Meßreihen H_2S-Lösungen mit verschiedenem Titer verwendet wurden.

sich vor allem als wesentlich unempfindlicher gegenüber den Einflüssen des CO_2-Gehaltes erwiesen. Als Beleg für eine derartige Meßreihe diene Tab. 3 und Abb. 5.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Einsatz mg	Säure-zusatz ml	ml Reagensverbrauch			Abweichung vom Mittel	
			abs.	je ml	Standard	µg	%
T_{231}	0,108	2,0	2,68	0,447		—	—
T_{232}	0,090	2,0	2,21	0,442		1,1	1,12
T_{227}	0,072	2,0	1,80	0,450	Mittel	0,5	0,67
T_{228}	0,054	2,0	1,35	0,450	0,447	0,36	0,67
T_{229}	0,036	2,0	0,89	0,445		0,16	0,45
T_{230}	0,018	2,0	0,48	0,480		1,3	7,4

c) Mengen unter 0,02 mg Pb ergeben natürlich allgemein und insbesondere unter dem Gesichtspunkt des Verdünnungseinflusses steigende Ungenauigkeiten der Auswertung. Immerhin läßt sich aber eine Titrationskurve für 0,005 mg Pb noch auswerten, wenn auch wegen der mangelnden Linearität der Kurvenäste mit einem Fehler in der Größenordnung von $\pm$ 10% zu rechnen ist. Ob im neutralen oder sauren Medium gearbeitet wird, ist bei Bestimmungen dieser Bleimengen von weniger ausschlaggebender Bedeutung (Tab. 4). Allerdings läßt sich aus unseren Erfahrungen mit einer größeren Zahl von Messungen folgern, daß neutrale Lösungen vorzuziehen sind, da bei Bleimengen unter 0,02 mg relativ kleine Säureüberschüsse (über etwa 0,3 ml im 20 ml-Gefäß) einen sehr starken Einfluß auf die Kurvenform ausüben: Bei diesen kleinen Pb-Mengen verursacht ein steigender Säureüberschuß eine steigende Tendenz zur Krümmung der Kurven insbesondere in der Nähe des Äquivalenzpunktes (Löslichkeitserniedrigung), ehe noch das Leitfähigkeitsminimum durch Zugabe derselben Säuremengen beseitigt ist. Dazu kommt, daß sich der Verdünnungseffekt bei diesen geringsten Bleimengen besonders

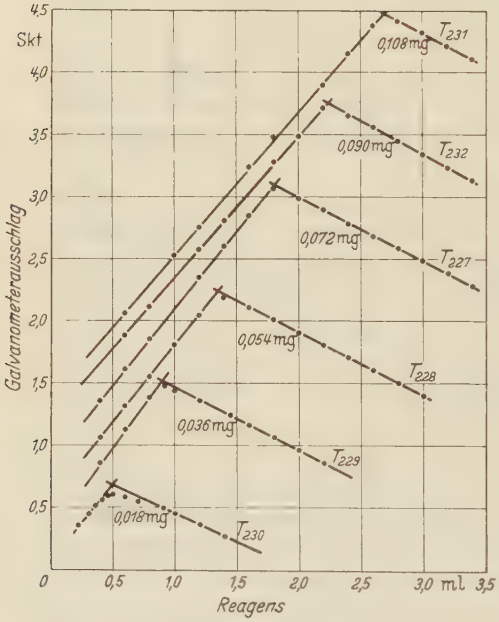


Abb. 5.
Titration von Bleimengen zwischen 0,1 und 0,018 mg Pb in sauren Lösungen (2,0 ml 10^{-3} n Salpetersäure).

stark in einem Steilabfall der Leitfähigkeit sichtbar macht. — Unter dem Gesichtspunkt der graphischen Ermittlung des Äquivalenzpunktes erscheint es aber fast günstiger, eine bekannte Bleimenge — etwa 0,02 mg — vorzugeben und dieser die zu bestimmende Bleimenge — Größen-

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Einsatz µg	Säurezusatz ml	Reagensverbrauch abs. ml	Reagensverbrauch je Probeeinheit
T_{166}	20	0,25	2,59	0,65
T_{167}	15	0,25	1,81	0,60
T_{168}	10	0,25	1,39	0,69
T_{163}	20	neutral	2,37	0,59
T_{169}	10	neutral	1,09	0,55
T_{170}	5	neutral	0,52	0,52

ordnung 0,01—0,005 mg — zuzugeben. Man erhält so eine sicherere Extrapolation auf den Äquivalenzpunkt durch den Schnittpunkt des Fällungs- und Verdünnungsteils der Meßkurve. Tab. 5 gibt eine Meßreihe wieder, in der bei allen Bestimmungen 10 ml einer Grundlösung mit 0,02 mg Pb verwendet wurde, der in je 2 Versuchen (T 209, T 210) 1 ml derselben Lösung zugefügt bzw. bei T 211 und T 212 0,5 ml vor der Messung entnommen wurde. Der erwartete Mehrverbrauch (10%) bzw. Minderverbrauch (5%) an Maßlösung liegt innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm$ 2%.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Grundmenge ml	Änderung ml	Reagensverbrauch ml	Reagensverbrauch Mittel ml	Verhältnis
T_{206}	10,0	—	1,54		
T_{207}		—	1,52	1,53	10,00
T_{208}		—	1,53		
T_{209}		+ 1,0	1,69		
T_{210}		+ 1,0	1,70	1,695	11,08
T_{211}		— 0,5	1,45		
T_{212}		— 0,5	1,44	1,445	9,45
T_{213}			1,55		

Bei zahlreichen Bestimmungen von Bleimengen zwischen 22 und 90 µg Pb betrug die mittlere Abweichung von den Mittelwerten 1,2%; der mittlere Fehler bei der Bestimmung von 15—452 µg Pb lag bei 1,7% (Extremwerte 0,04 bzw. 5,10%). Die Fehler streuen unsystematisch um die vorgegebenen Bleimengen und sind nur auf das zufällige stärkere Wirksamwerden einer der vielen Fehlerquellen zurückzuführen.

Als Fehlerquellen können wir zusammenfassend die folgenden angeben:

1. Titerinkonstanz der Maßlösung

a) infolge Änderung des Volumenverhältnisses Gasraum/Flüssigkeit im Vorratsgefäß von etwa 0,1% je Einzelbestimmung (bei 2,5 l-Vorratsgefäß, Anfangsfüllung 750 ml Lösung),

b) infolge von Temperaturschwankungen von etwa 1,2% je Grad.

2. Beeinflussung der Leitfähigkeitswerte

a) durch Temperaturänderung der Lösung bis 2% je Grad,

b) durch Art und Behandlung des destillierten Wassers bz. der Analysenlösung (N_2-Strom), CO_2-Gehalt und Verunreinigungen bis 10%.

3. Nichtlinearer Verlauf der Titrationskurve und dessen Abhängigkeit vom p_H-Wert der Analysenlösung bis 2% (bei Pb-Mengen unter 0,02 mg bis 10%).

4. Fehler bei der graphischen Auswertung von insgesamt 1,0—5,0%, abhängig vom Bleigehalt der Lösung und dem Normalitätsverhältnis Pb-Lösung/Maßlösung (etwa 1 : 20).

5. Fehler bei der Titerstellung der Maßlösung unter 1%.

Die ausführliche Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse erscheint uns berechtigt nicht nur hinsichtlich der Beantwortung der eigentlichen analytischen Fragestellung, sondern auch wegen des Nachweises, daß bei physikalisch-chemischer Indicierung eines Titrationsendpunktes die Beachtung der rein chemischen Gesichtspunkte stets wesentlich höheres Gewicht besitzen muß als die häufig falsch eingeschätzte Steigerung der Empfindlichkeit des äußeren Meßteils.

Zusammenfassung.

Kleine Bleimengen (0,2—0,005 mg Pb in 50 bzw. 20 ml Lösung) lassen sich konduktometrisch mit H_2S-Wasser als Maßflüssigkeit zuverlässig bestimmen. Die Sicherheit der Titration wird besonders von folgenden, experimentell geprüften Faktoren beeinflußt: Verhältnis von Gas- und Flüssigkeitsvolumen im Vorratsgefäß der H_2S-Lösung, Temperaturkonstanz der Maß- und Analysenlösung, Verhältnis der Normalität von Maßlösung und Bleilösung, p_H-Wert sowie Art und Behandlung des destillierten Wassers. Der Einfluß dieser und aller anderen, die Genauigkeit der Methode bedingenden Faktoren wird an Hand experimenteller Daten erörtert. Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen können Pb-Mengen über 0,02 mg mit einem Fehler von $\pm$ 2%, Mengen von 0,005 mg noch mit etwa $\pm$ 10% bestimmt werden.

Literatur.

[1] Beisken, H.: Einzelheiten in Staatsexamensarbeit. Göttingen 1953. — [2] Harms, J.: Dissertation, Göttingen 1936. — [3] Immig, H., u. G. Jander: Z. Elektrochem. **43**, 207 (1937). — [4] Jander, G., u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse. Stuttgart 1945. — [5] Mika, J.: Diese Z. **98**, 3 (1934). — [6] Pieper, J.: Z. Elektrochem. **40**, 844 (1934). — [7] Schorstein, H.: Dissertation, Göttingen 1934. — [8] Wright, R. H., u. O. Maass: Canad. J. Res. **6**, 94 (1932).

Prof. Dr. A. Schneider, Göttingen, Hospitalstraße 8—10.

Aus dem Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung (Erwin-Baur-Institut), Institut für Bastfaserforschung, Niedermarsberg.

Weitere Untersuchungen über die Hypojoditmethode zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen.

Von
MAX LÜDTKE.

(Eingegangen am 21. Dezember 1953.)

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift mitgeteilt[7], daß bei der Bestimmung von Zuckern in wäßrigen Pflanzenauszügen nach der Hypojoditmethode zu hohe Werte auftreten, wenn die Materialien Pektine enthalten. Cellulose, Mannan A aus Steinnuss und Kartoffelstärke zeigten diesen Effekt nicht, ebensowenig die einfachen Zucker beim Kochen in Wasser. Bei der Hydrolyse pektinhaltiger Pflanzenstoffe mit 2%iger Schwefelsäure traten zwar nicht die hohen Jodwerte der Wasserkochung auf, doch zeigten sich auch hier starke Differenzen zwischen den Ergebnissen des Jod- und des Kupferverfahrens. Es wurden deshalb in weiteren Versuchen auch die sauren Hydrolysate unserer Pflanzenstoffe vergleichend auf ihr Verhalten gegenüber der Jod- und der Kupfermethode geprüft.

Hydrolysiert man von den in Tab. 1 genannten Polyuronsäuren, Pentosanen und Hexosanen 1,6 g in 400 ml 2%iger Schwefelsäure 2 Std am Rückflußkühler, entnimmt 10 ml des klaren Hydrolysats und prüft es auf den Zuckergehalt nach dem Hypojodit-[1] und dem Kupferverfahren[9],

Tabelle 1. *Reduktionswerte in Prozenten Glucose nach den angegebenen Kochzeiten in 2%iger Schwefelsäure*; 1,6 g (tr.) in 400 ml. Hypojoditverfahren (J), Kupfermethode (Cu).

Nach Hydrolyse, Siedetemperatur Stunden	Flachspektin A[6]		Xylan Buchenholz		Alginsäure Mannuronsäure		Cellulose Linters		Mannan A[3] Steinnuß		Stärke Kartoffel	
	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu
2	32,4	25,0	111,5	89,1	22,6	15,7	0,0	0,0	47,9	48,6	100,3	102,9
4	47,8	37,4	114,7	92,3	35,5	19,7	0,0	0,0	69,4	67,3	104,4	107,3
6			115,9	89,1	46,2	24,6	0,0	0,8	76,8	73,7	109,2	112,3
8	57,6	43,4	115,9	89,1	51,4	25,3	0,0	2,0	82,9	84,5	105,7	108,0
10	69,0	45,2	115,9	86,0	62,0	26,9	2,3	2,4	87,6	89,0		
12	78,7	46,9					3,5	3,2	91,2	91,8	107,6	108,3
14	91,3	51,4	115,9	80,9	76,3	34,4			94,7	90,8	107,1	107,2
16	94,5	51,8	115,9	80,9	86,7	38,6	4,2	4,9	96,4	89,9		
18	93,4	51,6			96,1	42,2			98,5	96,2	105,7	105,3
20	95,6	50,7			88,5	42,2	10,0	10,6	95,9	93,5	103,0	104,6

kocht die Ausgangslösung weitere 2 Std, prüft erneut und fährt in dieser Weise fort, so erhält man im Prinzip das gleiche Bild wie bei der Prüfung der Wasserkochung[7], d. h. etwa gleiche Hypojodit- und Kupferwerte bei den Hexosanen und erheblich höhere Jodwerte bei den Polyuronsäuren und vielen Pentosanen.

Im einzelnen ist zu sagen, daß die Cellulose in Anbetracht der geringen Säurekonzentration nach 20 Std erst zum kleinen Teil hydrolysiert war. Alle anderen Kohlenhydrate wiesen praktisch völlige Spaltung auf. Die Menge der Spaltzucker ist nach dieser Zeit bei einigen infolge Zersetzung schon rückläufig, so bei Xylan, das sich bekanntlich in Säuren schnell spaltet. In unserem Falle ist das Höchstmaß der Spaltung schon nach 5—6 Std erreicht. Wie schon bei der Wasserkochung so zeigte Xylan aus Buchenholz auch nach Hydrolyse einen geringen Hypojoditeffekt. Verf. fand früher[4, 5], daß dieses Xylan eine höhere Säurezahl besitzt als der Zellstoff des gleichen Ausgangsmaterials. Es ist wahrscheinlich, daß diese Säuregruppen dem Xylanmolekül zugehören; es kann aber auch ein schwer trennbares Gemisch von reinem Xylan und Polyuronsäure vorliegen. Aus diesem Grunde kann hier noch nicht mit voller Sicherheit gesagt werden, daß der Hypojoditeffekt dem Buchenholz-Xylan zukäme. Wenn er vom Xylan gegeben wird, so immer nur von eingebauten Uronsäureresten. Es wird möglich sein, den Fortgang der Reinigung von Xylanpräparaten durch die hier geübte Methodik zu verfolgen und die Frage der Reindarstellung zu klären.

Interessant ist, daß Alginsäure, die aus Mannuronsäure aufgebaut ist, in ihrem Kupferwert im Prinzip ebenso stark hinter dem Jodwert zurückbleibt wie Pektin. Der Höchstwert der Spaltung scheint in 2%iger Schwefelsäure bei 20 Std Kochzeit mit 42% (Glucose) bereits erreicht zu sein.

Der Berechnung der Kupfer-Zuckerwerte wurde die Tabelle für Glucose von Schoorl (schwedische Standardmethode CCA 11 1941[10]) zugrunde gelegt. Die Jod-Zuckerwerte wurden ebenfalls auf Glucose basiert (Faktor 9,008 × ml der verbrauchten 0,1 n Jodlösung, entsprechend 2 Atomen Jod je Zuckermolekül). Diese Rechnung ist zwar nur teilweise korrekt, da die Kochlösungen von Pektin, Xylan und Alginsäure nicht Glucose oder wenigstens eine Hexose, sondern Uronsäuren oder Xylose neben unbekannten Spaltprodukten aufweisen. Da einerseits die Zusammensetzung der Hydrolysate nur ungenügend bekannt ist, andererseits unseres Wissens keine für Uronsäuren geltenden Tabellen nach Schoorl bestehen, wurde bei der Basierung auf Glucose verblieben, um so mehr als es hauptsächlich auf die Differenz zwischen Jod und Kupferwert ankommt.

Die nach der Jodmethode bestimmten Proben der Kochlösungen der Tab. 1 besaßen (meistens mit Ausnahme der ersten oder der beiden ersten

Proben) einen geringen Jodoformgeruch. Eine Jodoformabscheidung war nicht zu beobachten, die Proben waren nach der Thiosulfattitration völlig klar. Um festzustellen, ob Jodoform in ihnen gelöst ist, wurden sie mit Dichlormethan geschüttelt, dieses wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und bei Zimmertemperatur verdunstet. Es hinterblieben kleine Rückstände, die mit wenig Äthylalkohol ausgezogen wurden. Durch Zusatz der achtfachen Menge Wasser zum Alkohol ließ sich nur bei der Alginsäure und beim Flachspektin soviel Jodoform gewinnen, daß eine mikroskopische Identifizierung möglich war. In allen anderen Fällen waren auch diese kleinen Mengen nicht zu erhalten. Die Jodoformbildung ist also nur sehr gering.

Es wurde auch die Löslichkeit von Jodoform in der Titrationsflüssigkeit (bestehend aus 10 ml Zuckerlösung, 50 ml 0,2 m $NaHCO_3$-Lösung, 50 ml 0,2 m Na_2CO_3-Lösung, 25 ml 0,1 n Jodjodkaliumlösung, 12 ml 25%ige Schwefelsäure und etwa 20 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung) direkt gemessen. Ein beachtlicher Fehler ist auch in diesem Falle nicht festzustellen: 12,1 mg Jodoform 6 Tage in einer zuckerfreien Lösung dieser Art bei 20—21° C belassen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet, wiesen durch Lösen und Verdunsten einen Verlust von 2,0 mg in 167 ml oder 1,2 mg in 100 ml auf. Im zweiten Versuch blieben 17,9 mg Jodoform 10 Tage lang bei 20—21° C in einer Lösung gleicher Zusammensetzung. Es entstand ein Verlust von 1,5 mg in 100 ml.

Wie in anderen Fällen wird auch hier die Jodoformabscheidung größer bei Benutzung von Natronlauge statt der Soda-Hydrogencarbonatmischung nach Auerbach. Die tropfenweise Zugabe der Lauge schließt die Jodoformbildung nicht völlig aus, wenn sie auch bessere Ergebnisse liefert als die Zugabe in einem Guß. Bei der Arbeitsweise nach Auerbach konnte Jodoform nur in den Ansätzen von Pektin, Alginsäure und Mannan beobachtet werden. Durch Anwendung der Mischung wird die Sekundärreaktion der Jodoformbildung zwar nicht völlig ausgeschaltet, aber doch weitgehend zurückgedrängt. Das gilt nicht nur für die Zucker*. Diese Arbeitsweise verdient daher den Vorzug vor jenen Methoden, die Natronlauge benutzen.

Zur Klärung der Frage, inwieweit die Differenz zwischen Kupfer- und Jodmethode durch die Jodoformbildung verursacht ist, diene folgende Überschlagsrechnung: Aus 100 ml des Hydrolysats von Flachspektin (20 Std) mit einer Einwaage von 400 mg (tr.) wurden nach Zugabe von so viel starker Natronlauge, daß die Lösung normal war, und 50 ml 0,1 n Jodlösung 5,9 mg reines Jodoform isoliert.

* Zum Beispiel scheiden auch Lösungen von Milchsäure, Brenztraubensäure und Lävulinsäure auf Zusatz von 0,1 n Jodlösung und Natronlauge augenblicklich Jodoform ab, mit Hydrogencarbonat-Soda statt der Lauge tut dies nur Brenztraubensäure, bei Lävulinsäure war eine Abscheidung erst nach 15 Std sichtbar, die Milchsäurelösung zeigte auch dann noch kein Jodoform.

Zur Bildung von Jodoform aus einer CH_3CO-Gruppierung sind 6 Jodatome, zur Oxydation der Zuckeraldehyd- zur Säuregruppe 2 Jodatome nötig. Um 5,9 mg Jodoform zu bilden werden 11,4 mg Jod = 0,90 ml 0,1 n Jodlösung verbraucht. In 100 ml Hydrolysat wurden 42,2 ml 0,1 n Jodlösung als Verbrauch festgestellt. Die zur Jodoformbildung entnommene Jodmenge stellt hiervon 2,1% dar. Oder als Glucose ausgedrückt: bei einem Verbrauch von 2 Atomen je Molekül würde man mit der zur Jodoformbildung benötigten Jodmenge 8,1 mg Glucose oxydieren können. Das sind weniger als 2% der eingewogenen Pektinmenge. Der in Tab. 1 wiedergegebene Jodwert von 95,6% Glucose würde also bei Berücksichtigung des zur Jodoformbildung verbrauchten Jods nur um 2% abnehmen. Der große Unterschied zum Kupferwert (50,7%) bleibt bestehen.

Wir kommen zu dem Schluß, daß die Jodoformbildung (neben der Oxydation der Aldehydgruppen) zwar eine zweite Quelle für den Jodverbrauch darstellt, daß sie aber die Unstimmigkeit des Verfahrens gegenüber der Kupfermethode bei weitem nicht beseitigen kann. Es müssen sowohl nach der Wasserkochung von Polyuronsäuren als auch nach saurer Hydrolyse weitere Umsetzungen mit Hypojodit stattfinden, die dieses Verfahren für alle Materialien, die solche Stoffe enthalten, unbrauchbar machen.

Die hohe Jodreduktion der Hydrolysate von Polyuronsäuren ist nicht bei den einfachen Zuckern zu beobachten, seien sie Hexosen oder Pentosen (Tab. 2). Zwar weichen die Reduktionswerte einzelner Zucker mehr oder weniger von dem der Glucose, auf die das Verfahren basiert ist, ab: das gilt besonders für Galactose und Rhamnose. Aber gerade die Arabinose, die in Pektinhydrolysaten anwesend ist, zum Teil durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Galacturonsäure entstanden, und die Xylose zeigen eher niedrigere Hypojodit- als Kupferwerte. Sie können also in der ihnen zugehörigen Konstitution nicht an dem Hypojoditeffekt beteiligt sein.

Tabelle 2. *Reduktionswerte verschiedener Zucker in Prozenten Glucose nach den angegebenen Kochzeiten in 2%iger Schwefelsäure.* (1 g in 200 ml.) Hypojoditverfahren (J), Kupfermethode (Cu).

	Nach 2 Std		4 Std		6 Std		8 Std		10 Std Kochzeit	
	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu
Glucose . . .	98,4	101,2	98,4	101,6	100,5	100,4	100,2	100,3	102,0	99,4
Mannose . .	99,7	97,6	101,2	100,3	101,6	97,0	101,6	97,8	103,4	93,4
Galactose . .	98,9	91,1	100,4	91,0	102,5	92,4	102,2	92,8	102,5	92,1
L(+)Rhamn.	100,2	83,9	101,1	87,8	101,1	84,2	103,1	84,6	106,5	82,8
L(+)Arabin.	99,5	103,8	98,7	104,5	100,2	105,0	103,9	101,0	101,0	103,6
Xylose . . .	98,7	99,0	98,7	100,1	99,5	101,0	100,2	97,9	99,5	98,6
Fructose . .	18,6	83,8	27,8	76,5		68,0	40,4	56,4	45,1	48,6

Dagegen zeigt die Galacturonsäure mit zunehmender Kochzeit, sowohl in wäßriger als auch in schwefelsaurer Lösung einen immer größer werdenden Unterschied in der Reduktion von Hypojodit und Kupfersalz

(Tab. 3). Ohne Kochung verbraucht Galacturonsäure in Wasser und 2%iger Schwefelsäure nahezu 2 Atome Jod je Molekül (als Galacturonsäure berechnet; Faktor für 0,1 n Jodlösung bei Verbrauch von 2 Atomen Jod 9,707). Dieser Wert stieg beim Kochen der Lösungen beträchtlich an. Die Kupferwerte nach SCHOORL setzen ohne Kochen wesentlich tiefer ein (73 bzw. 77%) und sinken beim Kochen noch weiter ab. Nach 20stündigem Erhitzen findet man nach der Hypojoditmethode 156 bzw. 209%, nach dem Kupferverfahren nur 62 bzw. 55%. Es ist daher nicht verwunderlich, daß in zahlreichen Arbeiten auffallend geringe Galacturonsäuregehalte in Pektinhydrolysaten, nach einem Kupferverfahren ermittelt, angegeben werden — ein Umstand, der häufig auf schwer verlaufende Hydrolyse zurückgeführt wurde.

Tabelle 3. *D (−) Galacturonsäure nach angegebenen Kochzeiten je 10 ml entnommen und nach dem Hypojodit- (J) und dem Kupferverfahren (Cu) geprüft.*
Jodwerte in Prozenten Galacturonsäure, Faktor für 0,1 n Jodlösung = 9,707.
Kupferwert in Prozenten Glucose nach SCHOORL.

	Nach 0 Std	2 Std	8 Std	14 Std	20 Std Kochzeit
			1000 mg in 200 ml Wasser		
J	93,6	99,5	128,2	140,2	156,2
Cu	72,8	68,3	68,7	67,7	62,0
			1000 mg in 200 ml 2%iger Schwefelsäure		
J	94,2	108,2	138,4	158,2	209,3
Cu	77,4	72,7	65,9	61,3	54,5

Die schwefelsaure Lösung färbte sich bereits nach $^1/_2$ Std Kochzeit gelb; nach 20 Std war die Farbe intensiver geworden. In Wasser trat die Gelbfärbung erst nach 14 Std Kochen auf. Die Kochungen gingen in Jenaer Kolben unter Rückfluß vor sich, bei einer Ölbadtemperatur von beiläufig 105° C.

Man erkennt aus Vorstehendem, daß weder die Jod- noch die Kupfermethode geeignet ist, in Hydrolysaten mit Galacturonsäure den richtigen Uronsäuregehalt anzugeben. Die Jodmethode ist ganz ungeeignet, da offenbar nach einigen Stunden Kochzeit Umwandlungen oder Aufspaltungen eintreten, die die Ermittlung des wahren Standes der Hydrolyse unmöglich machen. Die Werte der Kupfermethode setzen zunächst auffallend tief ein. Diesen Umstand könnte man durch Aufstellung einer besonderen Tabelle für Galacturonsäure beheben. Aber bei der Kochung findet alsbald ein Absinken statt und man kann im Hinblick auf die abnormen Jodwerte nicht sagen, inwieweit der Kupferwert den Aldehydgruppen der Galacturonsäure zukommt oder den Umwandlungsprodukten.

Angaben von Galacturonsäuregehalten in Pektinhydrolysaten, nach einem der vorliegenden Verfahren ermittelt, besitzen daher nur einen

bedingten Wert; nach dem Jodverfahren gemessen liegt er zu hoch, nach dem Kupferverfahren zu tief.

Im Prinzip ebenso wie die Galacturonsäure verhält sich die Glucuronsäure (in Form ihres Lactons verwandt) (Tab. 4). Zwar liegt der in Kupferlösung gemessene Reduktionswert nicht so tief wie bei der Galacturonsäure, dafür aber sind die Jodwerte, insbesondere bei längerer Wasserkochung, höher als die Galacturonsäuredaten.

Tabelle 4. *Glucuronsäurelacton nach angegebenen Kochzeiten je 10 ml entnommen und nach dem Hypojodit- (J) und dem Kupferverfahren (Cu) geprüft.*
Jodwerte in Prozenten Glucuronsäurelacton, Faktor in 0,1 n Jodlösung = 8,807.
Kupferwerte in Prozenten Glucose nach Schoorl.

	Nach 0 Std	2 Std	8 Std	14 Std	20 Std Kochzeit
			1000 mg in 200 ml Wasser		
J	105,6	108,6	131,1	165,6	227,6
Cu	94,2	93,3	92,8	88,0	87,7
			1000 mg in 200 ml 2%iger Schwefelsäure		
J	109,6	113,9	120,4	126,2	147,0
Cu	99,4	101,7	87,7	86,6	85,5

Es ist also zu erwarten, daß Stoffe, die Glucuronsäure enthalten, beim Erhitzen in Wasser oder Säure, je nach Zeit und Temperatur falsche Reduktionswerte mit Hypojodit geben, mit Kupferlösung dagegen einigermaßen richtige Werte, falls die Hydrolyse nicht zu lange fortgesetzt und zur Bestimmung die Glucosetabelle nach Schoorl benutzt wurde.

Die Mannuronsäure konnte noch nicht in analogen Versuchen geprüft werden. Es geht aber aus der Hydrolyse der Alginsäure (siehe Tab. 1, S. 337) hervor, daß die Annahme eines, den vorstehenden Uronsäuren ähnlichen Verhaltens berechtigt ist. Schon Nelson und Cretcher fiel auf[8], daß Mannuronsäurelacton bei der Hypojodittitration viel Jod verbrauchte und Jodoform bildete.

Außer den Uronsäuren zeigt auch Glucosamin, als Hydrochlorid angewandt, ein abnormes Verhalten gegenüber Hypojoditlösung. Allerdings besteht insofern ein Unterschied, als das schon in Wasser gelöste Glucosamin, entgegen den Uronsäuren, mit Hypojodit den 2½fachen Wert der Kupfersalzreduktion ergibt, der mit der Kochung in Wasser nicht mehr, in Schwefelsäure etwas zunahm (Tab. 5).

Auch die aus dem Aminozucker hervorgehende Chitose (2,5-Anhydromannose) weist einen ähnlichen Effekt auf. Da sie nur als Sirup bekannt ist und ihr Reinheitsgrad nicht angegeben werden kann, lassen sich nur die aus 10 ml Lösung mit rund 30 mg trockenem Sirup nach Kochen in Wasser bzw. 2%iger Schwefelsäure erhaltenen Werte, in beiden Messungsreihen bezogen auf Glucose, verzeichnen (Tab. 6). Nimmt man an,

Tabelle 5. *Glucosaminhydrochlorid nach angegebenen Kochzeiten je 10 ml entnommen und nach dem Hypojodit- (J) und dem Kupferverfahren (Cu) auf Reduktion geprüft.* Jodwerte in Prozenten Glucosaminhydrochlorid (Faktor für 0,1 n Jodlösung = 10,782. Kupferwerte in Prozenten Glucose nach SCHOORL.

Kochzeit	Wasserkochung		Kochung in 2%iger Schwefelsäure	
	J	Cu	J	Cu
0 Std	248,1	99,9	228,8	99,7
2 „	249,9	97,3	239,9	100,5
4 „	243,5	97,3	254,8	104,2
6 „	238,5	100,6	259,1	108,4
8 „	237,9	101,0	270,1	110,8
10 „	234,6	99,8	269,0	112,3

daß die in Kupferlösung ermittelten Zahlen den Gehalt an Anhydromannose richtig wiedergeben, so zeigt die Hypojoditbestimmung 175 bis 250% dieser Werte an, Zahlen, die zwar nur im letzten Falle an die Werte für Glucosamin heranreichen aber dennoch beträchtlich sind. Die Chitose wurde wie die nachstehende Chiton- und die Chitaminsäure nach E. FISCHER und F. TIEMANN bereitet[2]. Die Chitonsäure zeigt, wie zu erwarten war, in Kupfersalz keine, in Hypojodit nur geringe Reduktion. Die Chitaminsäure gibt bei der Wasserkochung nach beiden Verfahren nur geringe Werte, höher liegen diese bei der Kochung in 2%iger Schwefelsäure, besonders bei Anwendung des Jodverfahrens, wenn sie auch bei weitem nicht an die Zahlen des Glucosamins heranreichen.

Tabelle 6. *Je 10 ml Chitoselösung mit 30 mg Sirup nach angegebenen Kochzeiten auf Reduktion von Hypojoditlösung (J) und Kupferlösung (Cu) geprüft.* In mg bezogen auf Glucose (SCHOORL).

Kochzeit	Wasserkochung		Kochung in 2%iger Schwefelsäure	
	mg Glucose		mg Glucose	
	J	Cu	J	Cu
0 Std	35,2	23,9	32,5	18,8
2 „	35,0	19,8	30,6	15,5
4 „	34,8	19,3	29,7	14,9
6 „	34,3	20,1	27,0	15,5
8 „	34,8	20,1	26,0	13,3
10 „	32,4	19,9	25,1	10,7

Man darf hiernach erwarten, daß sich Chitinhydrolysate gegenüber alkalischer Jodlösung ähnlich dem Glucosamin verhalten.

Als häufig in sauren Hydrolysaten vorkommendem Stoff wurde noch Furfurol geprüft. Es reduziert in Wasser Kupferlösung zu 70% (nach der Glucosetabelle von SCHOORL), aber Hypojoditlösung nur zu 12%. In 2%iger Schwefelsäure lauten diese Werte 61 bzw. 13%. Nach

20stündigem Kochen ermittelten wir in Wasser 53% (Cu) und 10% (J), in Schwefelsäure 53% (Cu) und 19% (J). Furfurol kann also nicht zu den hohen Jodwerten beitragen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Hydrolysate von Polyuronsäuren (Pektine, Alginsäuren) benehmen sich bei der Bestimmung der Uronsäuren durch das Hypojoditverfahren abnorm, indem viel zu hohe Werte auftreten.

2. Die monomeren Uronsäuren und Stoffe, die solche mitenthalten, zeigen nach Kochen in Wasser oder Säuren den gleichen Hypojoditeffekt.

3. Das nach der Wasser- oder Säurekochung vieler Kohlenhydrate bei der Hypojodit-Zuckerbestimmung auftretende Jodoform verbraucht zwar viel Jod, kann aber, da mengenmäßig zu wenig, die große Differenz zwischen Jod- und Kupferwert bei weitem nicht decken. Die Jodoformbildung wird durch Benutzung von Hydrogencarbonat-Sodamischung statt Natronlauge zurückgedrängt

4. Auch die Bestimmung der Uronsäuren mittels der Kupferreduktion ist nur bedingt zu werten. Die Daten liegen hier zum Teil sehr tief.

5. Die einfachen Zucker (siehe Tab. 2, S. 340) verhalten sich gegenüber beiden Verfahren normal, wenngleich auch einige Zucker etwas abweichen.

6. Dagegen zeigt Glucosamin (als Hydrochlorid) ebenfalls sehr hohen Hypojoditeffekt. Das gleiche gilt für einige seiner Abkömmlinge, z. B. Chitose. Doch ist gegenüber den Uronsäuren insofern ein Unterschied, als hier sogleich hohe Jodreduktion vorliegt, während die Uronsäuren sich erst bei der Kochung in Wasser oder Säure zu den viel Jod verbrauchenden Substanzen umsetzen.

7. Furfurol, das häufig in sauren Hydrolysaten von Pflanzenstoffen anwesend ist, ist an dem starken Jodverbrauch nicht beteiligt.

Frl. E. Riedel danke ich für ihre Mitarbeit.

Literatur.

[1] Auerbach, F., u. E. Bodländer: Z. angew. Chem. **36**, 602 (1923); siehe auch diese Z. **136**, 415 (1952). — [2] Fischer, E., u. F. Tiemann: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 138 (1894); vgl. diese Z. **41**, 135 (1902). — [3] Lüdtke, M.: Liebigs Ann. Chem. **456**, 201 (1927). — [4] Lüdtke, M.: Papierfabrikant **32**, 528 (1934); vgl. diese Z. **108**, 153 (1937). — [5] Lüdtke, M.: Biochem. Z. **268**, 372 (1934); vgl. diese Z. **108**, 153 (1937). — [6] Lüdtke, M., u. H. Felser: Liebigs Ann. Chem. **549**, 1 (1941). — [7] Lüdtke, M.: Diese Z. **136**, 415 (1952). — [8] Nelson, W. L., u. L. H. Cretcher: J. Amer. chem. Soc. **52**, 2130 (1930). — [9] Schoorl, N.: Z. Unters. Nahr. u. -Genußmitt. **39**, 180 (1920); Z. Unters. Lebensmittel **57**, 566 (1929); vgl. diese Z. **75**, 301 (1928); **82**, 101 (1930). — [10] Siehe Sieber, R.: Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie. Berlin 1951.

Dr. M. Lüdtke, Nieder-Marsberg, Westf.,
Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung.

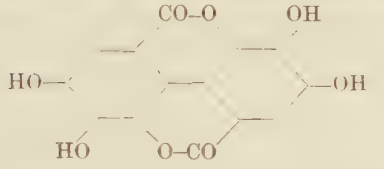
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Notiz zur Methoxylbestimmung methylierter Ellagsäure- und Hexaoxydiphensäure-Derivate.

Von
WALTER MAYER.

(Eingegangen am 5. Januar 1954.)

Die Auffindung kristallisierter Ellagengerbstoffe[4] führte im Zuge ihrer Konstitutionsermittlung zu einer erneuten Beschäftigung mit den Methylderivaten der Ellagsäure (I) und der Hexaoxydiphensäure (II).



I

II

Dabei traten alsbald Schwierigkeiten analytischer Art auf, denn diese Methylderivate zeitigten bei der Methoxylbestimmung nach ZEISEL[3] erhebliche Defizite gegenüber den errechneten Werten. Daß diese Defizite nicht etwa auf einem tatsächlichen Mindergehalt an Methoxyl beruhten, erwiesen u. a. die genau stimmenden CH-Analysen.

Schon G. GOLDSCHMIEDT[1] und später J. HERZIG und J. POLLAK[2] haben bei der Bestimmung der Methoxylgruppen von Methylderivaten der Verbindungen I und II nach der damals üblichen gravimetrischen Makrobestimmung nach ZEISEL[5] festgestellt, daß das Methoxyl nur unvollständig erfaßt wurde. So fanden sie beispielsweise bei der Tetramethylellagsäure statt des errechneten Wertes von 34,6% OCH_3 nur 24,4 bis 25,3%, bei der Hexamethoxydiphensäure statt 44,1% OCH_3 nur 36,1 bis 37,6% und beim Hexamethoxydiphensäuredimethylester statt 55,1% OCH_3 nur 45,1 bis 47,3%. Erst durch die Verwendung stärkerer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,96 und bei gleichzeitiger Verlängerung der Destillationsdauer von $^1/_2$ Std auf durchschnittlich 13 Std, gelang es ihnen, die Methoxylgruppen annähernd quantitativ zu bestimmen.

Zur Demonstration dieses Verfahrens sei hier die Bestimmung des Methoxyls der Tetramethylellagsäure[2] angeführt:

0,1924 g Substanz mit 15 ml HJ-Lösung (1,7) 1 Std gekocht . . .	23,82% OCH_3
Zusatz von 1 ml HJ-Lösung (1,96), weitere 6,5 Std gekocht . . .	7,99% OCH_3
Zusatz von 1 ml HJ-Lösung (1,96), weitere 5,5 Std gekocht . . .	1,03% OCH_3
Zusatz von 1 ml HJ-Lösung (1,96), weitere 2 Std gekocht . . .	0,00% OCH_3
Summe	32,84% OCH_3

$C_{18}H_{14}O_8$ (358,3) Ber. OCH_3 34,65
Gef. OCH_3 32,84.

Ähnlich verlief die Bestimmung beim Hexamethoxydiphensäuredimethylester, wobei jedoch eine bessere Übereinstimmung mit dem berechneten Wert erzielt wurde:

0,1476 g Substanz mit 15 ml HJ-Lösung (1,7) 1 Std gekocht . . .	46,46% OCH_3
Zusatz von 1 ml HJ-Lösung (1,96), weitere 6,5 Std gekocht . . .	7,67% OCH_3
Zusatz von 1 ml HJ-Lösung (1,96), weitere 4,5 Std gekocht . . .	0,84% OCH_3
Ohne weiteren Zusatz von HJ-Lösung weitere 4,5 Std gekocht . .	0,00% OCH_3
Summe	54,97% OCH_3

$C_{22}H_{26}O_{10}$ (450,4) Ber. OCH_3 55,12
Gef. OCH_3 54,97.

Auf Grund dieser und ähnlicher Bestimmungen gelangten J. Herzig und J. Pollak[2] zu der Ansicht, daß in den Methyläthern von I und II eine schwer abspaltbare Methoxylgruppe enthalten sei.

Meine Bestimmungen führten nun zunächst zu einer prinzipiellen Bestätigung des Methoxyldefizits, jedoch lagen die Werte erheblich höher

Tabelle 1.

Phenol als Lösungsmittel mg	Tetramethylellagsäure Einwaagen um 2,450 mg	Hexamethoxydiphensäure Einwaagen um 1,800 mg	Hexamethoxydiphensäuredimethylester Einwaagen um 1,050 mg
		OCH_3 Ber.:	
	34,65	44,09	55,12
		OCH_3 Gef.:	
75	28,38	41,90	49,23
	27,41	42,39	50,02
	26,55	40,60	50,97
150	30,59	40,97	54,84
	30,03	43,55	54,90
250	31,32	44,33	55,07
	30,90	44,11	—
500	34,60	44,07	55,00
	34,49	—	—
750	34,75	—	—
1000	34,72	—	55,32
2000	34,80	44,34	—

als die damals erhaltenen. Zum Unterschied von J. Herzig und J. Pollak führte ich die Analyse als Mikrobestimmung[3] und unter Zugabe von Phenol als Lösungsmittel durch. Daß die normale Phenolmenge von 50—100 mg zur Lösung der eingewogenen Substanzprobe ausreichend

war, wurde in getrennten Versuchen festgestellt. Dabei wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß der erhaltene Methoxylwert trotzdem sehr von der Größe des Überschusses der als Lösungsmittel eingesetzten Phenolmenge abhängig war. Diese Verhältnisse sind in der Tab. 1 niedergelegt. (Bei diesen Bestimmungen wurden alle Bedingungen — selbst die Substanzeinwaagen — weitgehend konstant gehalten und nur die Phenolmenge wurde variiert.)

Tab. 1 kann man entnehmen, daß erst bei einer Zugabe von 500 mg Phenol sichere Methoxylanalysen in dieser Substanzgruppe zu erreichen sind. Das ist etwa die 5—10fache Menge gegenüber einer normalen Bestimmung.

Die unvollständige Erfassung der Methylgruppen methylierter Ellagsäuren und Hexaoxydiphensäuren dürfte somit auf einer unvollkommenen Lösung im Reaktionsgemisch oder noch wahrscheinlicher auf das vorzeitige Ausfallen noch nicht völlig entmethylierter Ellagsäure zurückzuführen sein. Auf Grund der außerordentlichen Schwerlöslichkeit dieser Stoffe — ungewöhnlicherweise sind die entmethylierten noch schwerer löslich als die methylierten — tritt dann nur noch eine äußerst langsame Abspaltung des restlichen Methoxyls ein.

Diese heterogene Reaktion wird durch den oben gezeigten Zusatz einer größeren Phenolmenge vermieden. Die Substanzen ergeben dann, unbeschadet des dadurch verursachten Absinkens der Jodwasserstoffsäurekonzentration, bei der normalen Ausführung und Dauer der Reaktion sofort richtige OCH_3-Werte. Dies schließt die von J. Herzig und J. Pollak[2] vertretene Ansicht über die erschwerte Abspaltbarkeit einer einzelnen Methoxylgruppe aus.

Literatur.

[1] Goldschmiedt, G.: Mh. Chem. **26**, 1139 (1905); vgl. diese Z. **48**, 57 (1909). — [2] Herzig, J., u. J. Pollak: Mh. Chem. **29**, 263 (1908). — [3] Pregl-Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse. 6. Aufl., S. 216. Wien: Springer-Verlag 1949. — [4] Schmidt, O. T., u. W. Nieswandt: Liebigs Ann. Chem. **568**, 165 (1950). — Schmidt, O. T., u. R. Lademann: Liebigs Ann. Chem. **571**, 232 (1951). — [5] Zeisel, S., u. R. Fanto: Z. landw. Versuchswesen in Österreich **5**, 729 (1902); Ch. Zbl. **1902** I, 1424.

Privatdozent Dr. W. Mayer, Heidelberg, Akademiestr. 5.

Aus dem Staatlichen Agrikulturchemischen Laboratorium, Helsinki, Finnland.

Über die Rohfaserbestimmung. II.

Von

VILJO P. HIRSJÄRVI unter Mitwirkung von LARS ANDERSEN.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 16. Dezember 1953.)

Bei den Futteranalysen der nach dem Serienprinzip arbeitenden Kontrollaboratorien bildet gewöhnlich die Rohfaserbestimmung die umständlichste und zeitraubendste Arbeitsphase. Sie wird dadurch bestimmend für die gesamte Ausführungsdauer des Auftrags. Aus diesem Grunde ist in verschiedenen Laboratorien viel Mühe aufgewandt worden, um Mittel zur Vereinfachung und Beschleunigung der Rohfaserbestimmung zu finden. Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, ein solches Bestimmungsverfahren zu finden, das ohne Rücksicht auf die ausführende Person und auch in verschiedenen Laboratorien für ein und dieselbe Probe genügend übereinstimmende Ergebnisse liefert.

Die heute allgemein gebräuchlichen Verfahren zur Rohfaserbestimmung aus Futtermitteln fußen in der Hauptsache auf der von HENNEBERG u. STOHMANN[36] schon vor fast 100 Jahren veröffentlichten Methode, die nach ihrem Ursprungsort allgemein die „Weender Methode" genannt wird. Das Verfahren an sich ist freilich offenbar noch älter. Es ist rein konventionell und die bei seiner Anwendung sich ergebende Rohfaser ist chemisch nicht exakt etwa in Form von bestimmten Verbindungen oder auch nur Verbindungsgruppen definierbar, sondern ist, je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial, aus einer Menge von verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt. Bei der Futteranalyse werden diese Bestandteile auch nicht restlos als Rohfaser erfaßt, sondern gelangen, abermals je nach dem verwendeten Material in größerem oder geringerem Umfang, auch in andere Glieder der Analyse. Schon geringe Änderungen des Bestimmungsverfahrens können daher zu bedeutenden Unterschieden in den Ergebnissen führen. Es wäre für die Futtermitteluntersuchung entschieden von Vorteil, wenn von einem derart unsicheren Verfahren völlig Abstand genommen werden könnte und wenn es durch ein exakteres, gegebenenfalls auch auf wesentlich anderen Prinzipien beruhendes Verfahren ersetzt werden könnte. Weil aber bei den Verdaulichkeits- und Stoffwechselversuchen die Rohfaser so gut wie ausschließlich nach dem Weender Verfahren bestimmt worden ist und dieses also den mitgeteilten Verdaulichkeitskoeffizienten und Stärkewerten der Futtermittel zugrundeliegt, ist kaum vorauszusehen, daß das Verfahren dem-

nächst durch ein ganz neues ersetzt werden könnte. Unter diesen Umständen wird man sich wohl vorläufig damit begnügen müssen, das Weender Verfahren selbst im Hinblick auf erhöhte Anwendbarkeit weiter auszubauen. Dabei können nur solche neuen Verfahren und Modifikationen in Betracht kommen, deren Resultate eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit denjenigen des Weender Verfahrens aufweisen. Die Modifikationen sollen aber nach Möglichkeit frei sein von den dem Weender Verfahren anhaftenden Mängeln und es dadurch besser geeignet sowohl für die Serienuntersuchung als auch für eine Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Laboratorien machen.

Im Laufe der Zeit sind viele Verfahren und Modifikationen von Verfahren zur Rohfaserbestimmung vorgeschlagen worden. (Siehe [1–12, 14, 17–21, 23–25, 27–29, 32–35, 37, 39, 40, 42–47, 49–53, 55, 57–67, 69–76, 78–84, 87, 90–92, 94, 96, 98–105, 108, 109, 111–113, 115, 116, 119, 120].) Bei mehreren von ihnen entspricht aber die erhaltene Rohfaser ihrer Zusammensetzung nach nicht derjenigen nach dem Weender Verfahren und die gewonnenen Werte weichen allzu sehr von denjenigen des genannten Verfahrens ab. Dem Begriff „Rohfaser" wird oft ein sehr verschiedener Inhalt gegeben, je nachdem, ob ein Ernährungsphysiologe, ein Biologe oder etwa ein Nahrungsmittelchemiker eine bestimmte Aufgabe zu lösen hat. Vielfach kommt es z. B. lediglich auf eine Bestimmung der Cellulose an, die indessen keineswegs den einzigen Bestandteil in der nach dem Weender Verfahren bestimmten Rohfaser darstellt. Anderseits sind aber auch zahlreiche Verfahren beschrieben worden, die nicht sehr von dem ursprünglichen Weender Verfahren abweichen und darum auch mit diesem verhältnismäßig gut übereinstimmende Resultate liefern. Manche von diesen Verfahren sind indessen ziemlich belanglos, ein Teil wohl überhaupt nicht mehr im Gebrauch. Die große Zahl der Verfahren und das auch noch in jüngster Zeit bemerkbare Bestreben zum Ausarbeiten immer neuer Methoden oder zum Verbessern bereits bestehender sind ein Beweis dafür, daß es immer noch nicht gelungen ist, ein in jeder Hinsicht zufriedenstellendes und allgemein brauchbares Verfahren für die Rohfaserbestimmung in Futtermitteln zu finden.

In zahlreichen Abhandlungen über die Rohfaser ist nur in geringem Umfang auf einen Vergleich der verschiedenen Verfahren unter sich sowie insbesondere mit dem Weender Verfahren eingegangen worden. Und wenn dies der Fall gewesen ist, so haben sich die Vergleiche gewöhnlich nur auf eine sehr eng begrenzte Gruppe von Futtermitteln bezogen. Der Raummangel verhindert einen eingehenden Vergleich der zahlreichen Verfahren sowie ihrer verschiedenen Modifikationen. Wir begnügen uns deshalb mit einer Betrachtung des Verfahrens von Puranen u. Tomula[90], weil es unserer Auffassung nach als eine der brauchbarsten, wenn nicht geradezu als die beste von allen bisher vorgeschlagenen Modifikationen des Weender Verfahrens anzusehen ist. Mit dem Verfahren von Hampel[33, 87] sowie demjenigen von van de Kamer u. van Ginkel[53] sind zwar gleichfalls Werte erzielt worden, die sich denjenigen des Weender Verfahrens nähern. Das veröffentlichte Versuchsmaterial ist aber verhältnismäßig einseitig und auch zu knapp, um allgemeine Schlußfolgerungen zu erlauben; auch sind die Verfahren jedenfalls nicht entscheidend einfacher auszuführen als das Verfahren von Puranen u. Tomula, wenn man von dessen Schwierigkeiten beim Filtrieren absieht. Möglicherweise sind die genannten Verfahren aber gut am Platze, wenn es sich um rohfaserarme Produkte, z. B. Getreide, handelt.

Leitenberger u. Opl[68] fanden mit einem Verfahren ähnlich demjenigen von Puranen u. Tomula für die Rohfaser von Heu gut übereinstimmende, meistens aber etwas höhere Werte als nach dem Weender Verfahren. Aus ihrer Arbeit ist

indessen nicht mit voller Gewißheit zu entnehmen, ob sie die Rohfaser mit Säure gewaschen haben. Die Säurewaschung ist aber nach Puranen u. Tomula unbedingt notwendig, wenn zu hohe Werte vermieden werden sollen (vgl. [56, 80]). Auch Hende u. Mitarb.[35] sowie Hüni[45] fanden nach Puranen u. Tomula höhere Werte als nach dem Weender Verfahren, ebenso Lutenberg u. Mirer[75], bei denen man jedoch auch beträchtliche Unterschiede in den Parallelbestimmungen sowohl nach Puranen u. Tomula als nach dem Weender Verfahren feststellt. Nordfeldt u. Mitarb.[85] erhielten dagegen nach Puranen u. Tomula durchgehends etwas niedrigere Werte als nach dem Weender Verfahren, während schließlich Puranen u. Tomula selbst sowie Pulver[89], Ring[93], Scharrer u. Schreiber[95] für eine Menge verschiedener Futtermittel nach beiden Verfahren eine befriedigende Übereinstimmung der Werte erzielten, ohne irgendwelche bestimmte Tendenz der festgestellten Abweichungen nach dieser oder jener Richtung hin.

Man vermißt im Schrifttum im allgemeinen Äußerungen darüber, wie weit die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Verfahren erzielten Werte mit denjenigen des Weender Verfahrens zu gehen hat, damit die Ergebnisse als hinlänglich gleichlautend zu betrachten wären. Van de Kamer u. van Ginkel[53] sind der Ansicht, daß jedes Verfahren, welches Werte liefert, die nicht mehr als 10—20% von den nach dem Weender Verfahren erzielten abweichen, ohne Tierversuche anzuerkennen seien. Beim Beurteilen der gegenseitigen Vereinbarkeit der verschiedenen Rohfaserbestimmungsverfahren hat man sich zu erinnern, daß die Rohfaserbestimmung stets in außerordentlich hohem Maße von der genauen Befolgung der Arbeitsvorschriften abhängig ist. Auch wenn die einzelnen Arbeitenden sich noch so genau an ein bestimmtes Verfahren zu halten glauben, ändern sie es offenbar stets unwillkürlich etwas, was bei einem solchen von mannigfachen Umständen abhängenden, völlig konventionellen Verfahren äußerst verhängnisvoll ist. Aus diesem Grunde ergeben sich von Person zu Person oft auch beim Arbeiten nach demselben Verfahren Unterschiede, die von gleicher Größenordnung sind, wie sie in den oben erörterten Fällen beim Vergleich des Verfahrens von Puranen u. Tomula[90] mit dem Weender Verfahren gefunden wurden: auch die nach bestem Wissen mit aller Sorgfalt ausgeführten Parallelbestimmungen ein und derselben Person weichen oft nicht wenig voneinander ab. Es kommt oft weitgehend auf die Natur des Futtermittels an, wie große Differenzen zwischen den Parallelbestimmungen noch als leidlich betrachtet werden können. Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche[65] billigt bei rohfaserreichen Futtermitteln einen Unterschied von 2% von der Gesamtmenge der Rohfaser (vgl. auch [28, 115]), Møllgaard[93] in seinen Stoffwechselversuchen dagegen nur einen solchen von 1,5%. Mehrere Forscher scheinen der Ansicht zu sein, daß ein Unterschied von 0,3% bei den Parallelbestimmungen noch als mäßig betrachtet werden kann[9, 28, 71, 72] und manche halten sogar noch eine Differenz von 0,6% für annehmbar[22, 107, 108]. Fertilisers and Feeding Stuffs Regulations[22] erklären eine Abweichung von ein

Achtel der Gesamtrohfasermenge für zulässig. Entwistle u. Hunter[14] heben hervor, daß es sich wegen der Ungenauigkeit der Analysenbefunde nicht lohnt, die Rohfaser mit größerer Genauigkeit als 0,25% anzugeben, und recht oft (z. B. [22]) findet man die Bemerkung, daß es sich erübrige, die Analysenwerte mit zwei Dezimalstellen anzugeben.

Als eine der zu den größten Fehlern führenden Schwächen sowohl des Verfahrens von Puranen u. Tomula als auch des Weender Verfahrens wird die träge Filtrierung angesehen. Bidwell u. Bopst[9] meinen, daß bei einer Filtrationsdauer von mehr als 5 min der Rohfaserwert beim Weender Verfahren überhaupt nicht anzuerkennen sei, weil dann die Parallelbestimmungen und insbesondere die von verschiedenen Personen für ein und dieselbe Probe erhaltenen Werte allzusehr voneinander abweichen. Eine Verlängerung der Filtrierdauer steigert die lösende Wirkung sowohl von Säure als auch von Alkali, anderseits fördert die Abkühlung der Flüssigkeit die Wiederausfällung der bereits gelösten Substanzen zumal in alkalischer Lösung (vgl. [14, 37, 56]). Die Verlängerung der Filtrierdauer vermag also das Analysenergebnis nach beiden Richtungen hin zu ändern, und seine Wirkung läßt sich daher nicht voraussehen. Eine lange Filtrierdauer ist beim erstmaligen Filtrieren nach dem Weender Verfahren ganz allgemein, und sie stört auch beim Verfahren von Puranen u. Tomula oft die Ausführung der Analyse, trotzdem doch die Gegenwart von Kaliumsulfat in der Lösung beschleunigend auf das Filtrieren einwirken sollte[14, 82]. Indem nun die von Fall zu Fall verschiedene Filtriergeschwindigkeit bewirkt, daß sich für ein und dieselbe Probe nach dem Weender Verfahren, auch wenn die ausführende Person dieselbe ist, gelegentlich höchst verschiedene Werte ergeben, ist eine Modifizierung des Weender Verfahrens bzw. anderer damit völlig vergleichbarer Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser einzig im Hinblick auf die Möglichkeit einer Herabsetzung der Filtrierdauer auch in dem Falle, daß dann die gefundenen Werte einigermaßen von denjenigen des Originalverfahrens abweichen würden, als durchaus angebracht zu betrachten. Darum ist man verschiedenerseits (siehe [2, 3, 8–13, 15–18, 20, 25, 26, 29–31, 37, 41, 45, 47, 48, 54, 57–59, 66, 77, 78, 80, 81, 83, 86, 97, 101, 106, 109–111, 113–115]) bemüht gewesen, die bestehenden Rohfaserbestimmungsverfahren auch in dieser Hinsicht durch Probieren verschiedener Filtertypen und Filtriermethoden zu verbessern. Auch wir haben nun solche Versuche ausgeführt und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß sich ein Glaswollefilter, wie es schon von Stiegler[99] empfohlen wurde, bei der Rohfaserbestimmung am besten eignet. Leitenberger u. Opl[68] filtrieren durch Glaswolle im Gooch-Tiegel; nach unseren Beobachtungen ist aber auf diese Art in schwierigen Fällen wegen der geringen Filterfläche keine genügend große Filtriergeschwindigkeit zu erreichen. In unseren Versuchen bedienen wir uns eines Filtrierrohres mit Glaswollestopfen, das auch schon von Juon[51]

(vgl. auch [3, 115]) empfohlen und von Wijkström[116] beim Weender Verfahren erfolgreich angewendet worden ist. Man hat gegen die Benutzung von Glaswolle eingewendet, daß sie sich nicht auf mehr als 500° C erhitzen lasse, sowie daß ihr Gebrauch für Personen mit empfindlicher Haut unangenehm sei[8]. Die von Wijkström empfohlene feinfaserige Pyrex-Glaswolle (Pyrex Brand Glas Woll) erlitt indessen in unserem Versuch bei einstündiger Erhitzung auf 600° C nicht die geringste Gewichtseinbuße, und da sie sehr biegsam ist, dürfte ihre irritierende Wirkung nicht sehr groß sein.

Abb. 1. Bei dem neuen Verfahren benutztes Filtrierrohr.

Es ist beim Benutzen von Filtrierrohr und Glaswolle wichtig, daß das Filter richtig vorbereitet wird, d. h. daß die Glaswolle nicht für die Rohfaser durchlässig ist, anderseits aber auch nicht das Filtrieren erschwert. Ebenso ist danach zu streben, daß die effektive Fläche der Glaswolle möglichst groß ist. Es ist darum begründet, von dem bei Wijkström beschriebenen Typ abzuweichen und sich statt dessen der von ihm später[118] empfohlenen größeren Filtrierfläche zu bedienen. In unseren Versuchen arbeiteten wir mit dem in Abb. 1 wiedergegebenen Filter. Das Filtrierrohr besitzt einen etwa 16 cm langen Stiel von 1 mm Innendurchmesser und etwa 2,5 mm Wandstärke; der glockenförmige Teil ist etwa 2,5 cm lang, hat etwa 11 mm Innendurchmesser und etwa 1 mm Wandstärke. Aus der Glaswollerolle wird ein etwa 10 × 10 cm großes Stück herausgeschnitten, das etwa 0,8 g wiegt. Es wird zweimal winkelrecht gefaltet, dann um den gemeinsamen Faltwinkel herum trichterförmig gedreht. Die Spitze des so gebildeten Glaswollekegels wird unter drehender Bewegung in die Glocke des Filtrierrohrs hineingeschoben, so daß diese gänzlich von der Glaswolle erfüllt ist. Der Stopfen darf dabei nicht allzu fest gedreht werden, weil sonst das Filtrieren erschwert und die Glaswolle vielleicht am Glockenrand brechen würde. Wenn es nötig erscheint, wird der Glaswollestopfen noch nachträglich mit der Schere zurechtgeschnitten.

Weil das Verfahren von Puranen u. Tomula in allen übrigen Beziehungen hinreichend rasch arbeitet, sich gut für serienweises Arbeiten eignet und überdies eine von den wenigen Modifikationen des ursprüng-

lichen Weender Verfahrens darstellt, die mit diesem befriedigend übereinstimmende Werte liefern, meinen wir eine Verbesserung der Rohfaserbestimmung herbeiführen zu können, indem wir uns des oben beschriebenen Glaswollefilters in Kombination mit dem Verfahren von Puranen u. Tomula bedienen, ähnlich wie dies vordem schon von Nordfeldt u. Mitarb.[85] empfohlen wurde. Eine Verkürzung der Kochdauer durch Anwendung von konzentrierterer Schwefelsäure- und Kaliumhydroxydlösung[11, 46, 83, 88, 117] schien uns beim serienweisen Arbeiten nicht von Bedeutung, denn bei den Kochzeiten von 30 min nach Puranen u. Tomula und der entsprechenden Filtrationsdauer lassen sich mehrere Proben leicht nebeneinander bewältigen, während dies bei Anwendung konzentrierterer Lösungen und kürzerer Kochzeiten wegen der genauen Einhaltung der letzteren nicht möglich ist. Weil nun die Rohfaserbestimmung in so hohem Maße von der minutiösen Erfüllung der Vorschriften des jeweils benutzten Verfahrens abhängig ist, möge hier das Verfahren beschrieben werden, dessen wir uns bei der Rohfaserbestimmung bedienen.

3,00 g der zu analysierenden und so fein zermahlenen Substanz, daß sie restlos ein Sieb von 1 mm Maschenweite passiert, werden in einen kurzhalsigen Rundkolben von 500 ml eingewogen. Nach Zugabe von 50 ml 5%iger Schwefelsäure und 150 ml Wasser wird unter dem Rückflußkühler genau 30 min gekocht. Unmittelbar danach fügt man vorsichtig durch den Kühler 20 ml Kaliumhydroxydlösung (280 g KOH in 1 Liter) zu, bringt das Ganze möglichst rasch zum Kochen und kocht abermals genau 30 min. Die Konzentrationen der zum Kochen benutzten Säure bzw. Base werden durch Titrieren geprüft, und das zur Bereitung der Lösungen verwendete Wasser wird mit dem Ionenaustauscher gereinigt. Unmittelbar nach dem Kochen mit Alkali wird die Lösung unter Benutzung des oben beschriebenen Glaswollefilters und eines schwachen Vakuums in eine Saugflasche hineinfiltriert. Der Rückstand wird im Kolben unter Benutzung der Spritzflasche zunächst 4mal mit 40 bis 50 ml heißem Wasser gewaschen, wobei man sorgfältig darauf achtet, daß die an der Flaschenwandung, im Filtrierrohr sowie am Glaswollestopfen haften gebliebene Faser in einen Haufen am Boden des Kolbens zusammengespült wird. Danach wäscht man 4mal mit derselben Menge heißer 1,25%iger Schwefelsäure und sodann noch 4mal mit heißem Wasser. Das Rohr mitsamt dem Glaswollestopfen wird nun vorsichtig und ohne die Verbindung mit dem Vakuum zu lösen aus dem Kolben gehoben und in waagrechter Lage auf eine Schale aus Pyrexglas gebracht. Die im Kolben zurückgebliebene Substanz wird mit Alkohol quantitativ in die Schale gespült, der Alkohol abgesaugt und der Rückstand danach 3mal mit 40—50 ml Alkohol und gleichfalls 3mal mit Äther gewaschen. Nach jedem Waschen wird die Flüssigkeit mit Hilfe des Glaswollefiltrierrohrs so vollständig wie möglich abgesogen. Der Glaswollestopfen wird mit der Pinzette aus dem Rohr entfernt und in die Schale gelegt, wobei man darauf achtet, daß an ihm haftende Bestandteile nicht außerhalb der Schale geraten. Die Schale mitsamt ihrem Inhalt wird im Trockenschrank 1½ Std lang bei 102–105° C getrocknet und nach Erkalten im Exsiccator möglichst rasch gewogen. Sodann wird die in der Schale vorhandene organische Substanz während 1 Std im Muffelofen bei 600° C verbrannt, danach wird die Schale wieder im Exsiccator gekühlt und gewogen. Die gefundene Gewichtsabnahme gibt das Gewicht der Rohfaser an.

Tabelle 1. Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.

Nr.	Probe	Asche-Prozent	Fett-Prozent	I. Neues Verfahren: Rohfaser-Prozent Parallelwerte	I. Neues Verfahren: Rohfaser-Prozent Mittelwert	I. Neues Verfahren: Durchschnittl. Fehler-Prozent	II. Verfahren von Puranen u. Tomula: Rohfaser-Prozent Parallelwerte	II. Verfahren von Puranen u. Tomula: Rohfaser-Prozent Mittelwert	II. Verfahren von Puranen u. Tomula: Durchschnittl. Fehler-Prozent	Filtriergeschwindigkeit Std
1	Rübsenmehl . . .	7,6	1,7	14,60	14,55	14,58	0,3	14,79	14,46	14,63	2,3	—
2	Rübsenmehl . . .	7,7	3,5	12,86	12,79	12,83	0,5	12,81	12,58	12,70	1,8	2
3	Sonnenblumenkuchen	8,8	0,8	11,01	11,00	11,01	0,1	11,26	11,22	11,24	0,4	2 3
4	Baumwollkuchen.	6,7	9,0	9,77	9,72	9,75	0,5	9,58	9,58	9,58	0,0	— —
4a	Baumwollkuchen.	7,1	—	10,23	10,09	10,16	1,4	—	—	—	—	—
5	Leinkuchen . . .	5,9	7,0	9,72	9,56	9,64	1,7	9,79	9,72	9,76	0,7	—
5a	Leinkuchen . . .	6,7	—	9,87	9,70	9,79	1,7	10,41	10,11	10,26	2,9	-
6	Erdnußkuchen . .	5,3	5,4	8,76	8,72	8,74	0,5	9,17	9,09	9,13	0,9	—
7	Sojaschrot. . . .	6,0	0,9	6,83	6,81	6,82	0,3	6,51	6,48	6,50	0,5	—
8	Haferfuttermehl .	3,9	6,5	12,70	12,59	12,65	0,9	13,56	13,54	13,55	0,1	
9	Weizenkleie . . .	5,2	4,7	12,58	12,31	12,45	2,2	12,24	12,24	12,24	0,0	—
10	Weizenkleie . . .	6,4	4,4	9,51	9,40	9,46	1,0	9,72	9,60	9,66	1,2	1 4
11	Gerstenfuttermehl	2,4	1,9	5,20	5,10	5,15	1,9	5,33	5,29	5,31	0,8	
12	Roggenmehl. . .	2,2	2,3	2,61	2,56	2,59	1,9	2,74	2,67	2,71	2,6	—
13	Maismehl. . . .	1,3	4,5	2,46	2,38	2,42	3,3	2,29	2,27	2,28	0,9	—
14	Gerstenmehl. . .	2,1	2,2	1,95	1,89	1,92	3,1	2,12	2,10	2,11	0,9	
15	Haferflocken. . .	2,1	7,6	1,15	1,14	1,15	0,9	1,30	1,28	1,29	1,6	—
16	Weizenmehl . . .	2,6	3,0	0,87	0,87	0,87	0,0	0,79	0,78	0,79	1,3	
17	Weizenmehl . . .	1,0	1,3	0,35	0,35	0,35	0,0	0,39	0,37	0,38	5,3	—
18	Fleischknochenmehl	26,3	1,0	1,75	1,70	1,73	2,9	4,22	4,09	4,16	3,1	1
19	Lebermehl. . . .	3,7	13,6	0,50	0,47	0,49	6,1	0,48	0,43	0,46	10,9	
19a	Lebermehl. . . .	3,7	—	0,39	0,33	0,36	16,7	0,59	0,56	0,58	5,2	—
20	Fischmehl. . . .	14,7	15,7	0,15	0,14	0,15	6,7	0,60	0,56	0,58	6,9	- -
20a	Fischmehl. . . .	13,6	—	0,16	0,14	0,15	13,3	—	—	—	—	—
21	Futtermittelgemisch* . . .	6,2	5,3	10,44	10,31	10,38	1,3	10,41	10,31	10,36	1,0	—
22	Futtermittelgem.* für Füchse. . .	8,4	7,6	7,45	7,44	7,45	0,1	8,08	7,85	7,97	2,9	1
22a	Futtermittelgem.* für Füchse. . .	8,8	—	7,95	7,93	7,94	0,3	9,13	8,71	8,92	4,7	1
23	Futtermittelgem.* für Hühner . .	11,6	5,0	7,16	7,02	7,09	2,0	7,60	7,54	7,57	0,8	3

* Das Futtermittelgemisch (Nr. 21) hatte folgende Zusammsetzung: 45% Baumwollkuchen, 25% Erdnußkuchen, 20% Rübsenschrot und 10% Sonnenblumenkuchen. Das Futtermittelgemisch für Füchse (Nr. 22 u. 22a) enthielt 15,0% Weizenfuttermehl, 14,5% Weizenkleie, 13,0% Reisfuttermehl, 10,0% Maisfuttermehl, 10,0% Weizenkeime, 9,0% Sojabohnenmehl, 8,0% Haferfuttermehl, 7,0% Fleischmehl, 4,0% Leinkuchen, 3,0% Fischmehl, 3,0% Roggenknäckebrotmehl, 1,5% Heumehl, 1,0% Kochsalz, 0,5% feingemahlene Kohle und 0,5% Desterol D 3. Das Futtermittelgemisch für Hühner (Nr. 23) bestand aus 27,0%

Tabelle 2. Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Filtrierdauer 3—5 min.

Nr.	Probe	Asche-Prozent	Fett-Prozent	III. Weender Verfahren: Rohfaser-Prozent Parallelwerte		III. Weender Verfahren: Rohfaser-Prozent Mittelwert	III. Weender Verfahren: Durchschnittl. Fehler-Prozent	III. Weender Verfahren: Dauer der 1. Filtrierung Std	IV. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung: Rohfaser-Prozent Parallelwerte		IV. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung: Rohfaser-Prozent Mittelwert	IV. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung: Durchschnittl. Fehler-Prozent
1	Rübsenmehl . . .	7,6	1,7	15,60	15,58	15,59	0,1	1/6	14,37	14,22	14,30	1,0
2	Rübsenmehl . . .	7,7	3,5	13,62	13,38	13,50	1,8	—	13,82	13,69	13,76	0,9
3	Sonnenblumenkuchen	8,8	0,8	11,51	11,48	11,50	0,3	—	11,37	11,36	11,37	0,1
4	Baumwollkuchen .	6,7	9,0	11,28	10,85	11,07	3,9	3	10,86	10,60	10,73	2,4
4a	Baumwollkuchen .	7,1	—	11,83	11,63	11,73	1,7	7	10,85	10,30	10,58	5,2
5	Leinkuchen . . .	5,9	7,0	9,08	8,99	9,04	1,0	1/2	9,46	9,32	9,39	1,5
5a	Leinkuchen . . .	6,7	—	9,42	9,11	9,27	3,3	1/2	10,46	9,64	10,05	8,2
6	Erdnußkuchen . .	5,3	5,4	9,75	9,60	9,68	1,5	—	9,03	8,89	8,96	1,6
7	Sojaschrot	6,0	0,9	6,58	6,42	6,50	2,5	—	6,86	6,77	6,82	1,3
8	Haferfuttermehl .	3,9	6,5	13,00	12,91	12,96	0,7	1/3	12,72	12,57	12,65	1,2
9	Weizenkleie . . .	5,2	4,7	13,54	13,37	13,46	1,3	—	13,09	12,81	12,95	2,2
10	Weizenkleie . . .	6,4	4,4	9,43	9,43	9,43	0,0	—	9,87	9,78	9,83	0,9
11	Gerstenfuttermehl	2,4	1,9	5,13	5,07	5,10	1,2	—	5,07	5,02	5,05	1,0
12	Roggenmehl . . .	2,2	2,3	2,54	2,47	2,51	2,8	1	2,31	2,26	2,29	2,2
13	Maismehl	1,3	4,5	2,66	2,45	2,56	8,2	1/2	2,67	2,59	2,63	3,0
14	Gerstenmehl . . .	2,1	2,2	1,97	1,96	1,97	0,5	1	2,03	1,89	1,96	7,1
15	Haferflocken . . .	2,1	7,6	1,23	1,19	1,21	3,3	1	1,30	1,26	1,28	3,1
16	Weizenmehl . . .	2,6	3,0	1,01	0,95	0,98	6,1	1	0,99	0,96	0,98	3,1
17	Weizenmehl . . .	1,0	1,3	0,49	0,36	0,43	30,2	1/2	0,43	0,37	0,40	15,0
18	Fleischknochenmehl	26,3	1,0	2,09	2,04	2,07	2,4	1/2	2,19	2,18	2,19	0,5
19	Lebermehl	3,7	13,6	0,98	0,96	0,97	2,1	4	0,61	0,61	0,61	0,0
19a	Lebermehl	3,7	—	0,70	0,58	0,64	18,8	3	0,47	0,36	0,42	26,2
20	Fischmehl	14,7	15,7	0,64	0,56	0,60	13,3	—	0,57	0,53	0,55	7,3
20a	Fischmehl	13,6	—	—	—	—	—	—	0,10	0,10	0,10	0,0
21	Futtermittelgemisch* . . .	6,2	5,3	11,33	11,24	11,29	0,8	2	11,18	11,12	11,15	0,5
22	Futtermittelgem.* für Füchse . . .	8,4	7,6	8,32	8,10	8,21	2,7	1/4	7,84	7,60	7,72	3,1
22a	Futtermittelgem.* für Füchse . . .	8,8	—	8,62	8,16	8,39	5,5	1	8,41	8,25	8,33	1,9
23	Futtermittelgem.* für Hühner . .	11,6	5,0	7,36	7,29	7,33	1,0	4	7,41	7,36	7,39	0,7

Weizenkleie, 12,0% Maisfuttermehl, 10,0% Haferfuttermehl, 9,0% Weizenkeime, 7,0% Fischmehl, 7,0% Weizenfuttermehl, 6,9% Knochenschrot, 6,0% Sojaschrot, 4,0% Fleischmehl, 3,0% Erdnußkuchen, 1,5% Desterol D 3, 1,28% Fütterungskalk, 1,0% Sonnenblumenkuchen, 1,0% Malzkeime, 1,0% Heumehl, 1,0% feingemahlene Kohle, 0,6% Trockenhefe, 0,425% Kochsalz, 0,126% Futterknochenmehl, 0,10% Futterphosphat, 0,040% Dinatriumphosphat, 0,020% Mangansulfat, 0,004% Kobaltsulfat, 0,004% Eisensulfat und 0,001% Kupfersulfat.

Nach der beschriebenen neuen Arbeitsweise, dem ursprünglichen Verfahren von Puranen u. Tomula[90], dem Weender Verfahren in dessen vom Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche im Jahre 1919 angenommenen Form [65, 70] sowie nach dem Weender Verfahren unter Benutzung des zuvor beschriebenen Glaswollefiltrierrohrs (vgl. [116]) wurden eine Menge von Rohfaserbestimmungen ausgeführt. Die für die Trockensubstanz berechneten Versuchsergebnisse sind aus den Tab. 1 und 2 ersichtlich, in welchen zur Verdeutlichung des Bildes auch die Asche- und Fettgehalte der Proben angegeben sind. Bei Baumwollkuchen, Leinkuchen, Lebermehl, Fischmehl und dem Futtermittelgemisch für Füchse wurden die Bestimmungen sowohl nach Entfettung als auch ohne vorherige Entfettung der Probe ausgeführt. In beiden Fällen sind die Ergebnisse auf die Trockensubstanz der ursprünglichen nicht entfetteten Probe bezogen.

Bei einem Blick auf die Versuchsergebnisse erkennt man die befriedigende Übereinstimmung zwischen den Werten der Parallelbestimmungen nach dem neuen Verfahren. Die Grenze von 0,30% ist bei der neuen Arbeitsweise in keinem einzigen Falle, beim Weender Verfahren mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen und beim Verfahren von Puranen u. Tomula zweimal, beim ursprünglichen Weender Verfahren dreimal überschritten worden. Im ganzen ist die gegenseitige Abweichung der Parallelwerte bei der neuen Arbeitsweise geringer als bei den anderen. Der durchschnittliche Fehler übersteigt bei dem neuen Verfahren in 9 Fällen, beim Verfahren von Puranen u. Tomula in 10 Fällen, beim Weender Verfahren mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen in 13 Fällen und beim ursprünglichen Weender Verfahren in 14 Fällen den Wert von 2,0%. Dabei beträgt indessen wegen der niedrigen Werte der Faser die Differenz der Parallelbestimmungen bei dem neuen Verfahren in 7 Fällen und auch bei den anderen in etwa der Hälfte der Fälle weniger als 0,10%. Die nach der neuen Arbeitsweise gefundenen durchschnittlichen Fehlerprozente liegen im Mittel etwas niedriger als beim Verfahren von Puranen u. Tomula, während die beiden anderen Verfahren in dieser Hinsicht unter sich annähernd gleichwertig sind, sich aber unvorteilhafter als das Verfahren von Puranen u. Tomula erweisen.

Tab. 3 enthält eine Übersicht über die gegenseitige Abweichung der nach den verschiedenen Verfahren erzielten Mittelwerte. Nach dem neuen Verfahren ergaben sich in den meisten Fällen etwas niedrigere Werte als nach den anderen. Auch von den nach dem Weender Verfahren mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen erhaltenen Werten waren etwa zwei Drittel kleiner als die entsprechenden Werte beim Originalverfahren. Die nach dem Verfahren von Puranen u. Tomula gefundenen Werte lagen wiederum fast ebensooft ober- als unterhalb derjenigen des Weender Verfahrens. Die Mittelwerte der nach der neuen

Arbeitsweise gefundenen Werte zeigen Abweichungen von höchstens 0,50% gegenüber dem Weender Verfahren in 63% der Versuche, gegenüber dem Weender Verfahren mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen in 89% der Versuche und gegenüber dem Verfahren von Puranen u. Tomula in 85% der Versuche. Vom letztgenannten Verfahren ausgehend erhält man entsprechend als Vergleichszahlen für das Weender Verfahren 54% und

Tabelle 3.

Nr.	I–II	I–III	I–IV	II–III	II–IV	III–IV
1	—0,05	—1,01	+0,28	—0,96	+0,33	+1,29
2	+0,13	—0,67	—0,93	—0,80	—1,06	—0,26
3	—0,23	—0,49	—0,36	—0,26	—0,13	+0,13
4	+0,17	—1,32	—0,98	—1,49	—1,15	+0,34
4a	—	—1,57	—0,42	—	—	+1,15
5	—0,12	+0,60	+0,25	+0,72	+0,37	—0,35
5a	—0,47	+0,52	—0,26	+0,99	+0,21	—0,78
6	—0,39	—0,94	—0,22	—0,55	+0,17	+0,72
7	—0,32	—0,32	0,00	0,00	—0,32	—0,32
8	—0,90	—0,31	0,00	+0,59	+0,90	+0,31
9	+0,21	—1,01	—0,50	—1,22	—0,71	+0,51
10	—0,20	+0,03	—0,37	+0,23	—0,17	—0,40
11	—0,17	+0,05	+0,10	+0,22	+0,27	+0,05
12	—0,12	+0,08	+0,30	+0,20	+0,42	+0,22
13	+0,14	—0,14	—0,21	—0,28	—0,35	—0,07
14	—0,19	—0,05	—0,04	+0,14	+0,15	+0,01
15	—0,14	—0,06	—0,13	+0,08	+0,01	—0,07
16	+0,08	—0,11	—0,11	—0,19	—0,19	0,00
17	—0,03	—0,08	—0,05	—0,05	—0,02	+0,03
18	—2,43	—0,34	—0,46	+2,09	+1,97	—0,12
19	+0,03	—0,48	—0,12	—0,51	—0,15	+0,36
19a	—0,22	—0,28	—0,06	+0,06	+0,16	+0,22
20	—0,43	—0,45	—0,40	—0,02	+0,03	+0,05
20a	—	—	+0,05	—	—	—
21	+0,02	—0,91	—0,77	—0,93	—0,79	+0,14
22	—0,52	—0,76	—0,27	—0,24	+0,25	+0,49
22a	—0,98	—0,45	—0,39	+0,53	+0,59	+0,06
23	—0,48	—0,24	—0,30	+0,24	+0,18	—0,06

für dessen Modifikation mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen 73% und von letzterer ausgehend schließlich für das Originalverfahren 82%. Über 1,00% betrug der Unterschied bei Gegenüberstellung des neuen Verfahrens mit dem modifizierten Weender Verfahren in keinem einzigen Fall, bei Gegenüberstellung mit dem Originalverfahren dagegen in 15% der Versuche. Das Verfahren von Puranen u. Tomula lieferte wesentlich geringere Resultate als die neue Arbeitsweise nur bei Haferfuttermehl und Fleischknochenmehl, im letzten Falle wegen des hohen Knochensubstanzgehalts der Probe, auf welchen bei der Rohfaserbestimmung besonders Bezug zu nehmen ist[38]. Fettreichere Futtermittel

müssen vor der nach der neuen Arbeitsweise vorzunehmenden Rohfaserbestimmung durch Extraktion mit Äther entfettet werden.

Was das Filtrieren betrifft (Tab. 1 u. 2), so erwies sich das erste Filtrieren des Weender Verfahrens auch in diesen Versuchen wieder einmal als sehr langsam. Beim Arbeiten nach dem Verfahren von Puranen u. Tomula ließ sich die Filtrierung meistens mit befriedigender Geschwindigkeit bewerkstelligen. Nach der neuen Arbeitsweise und dem Weender Verfahren mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen betrug die Filtrierdauer durchgehends nur 3—5 min. Die nach der neuen Arbeitsweise und dem Verfahren von Puranen u. Tomula erzielten Rohfaserwerte wichen von den entsprechenden Werten sowohl des Weender Verfahrens als auch seiner Modifikation mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen nur beim fettreicheren Rübsenmehl, beim Leinkuchen, der faserreicheren Weizenkleie und dem Futtermittelgemisch deutlich, und zwar nach unten hin ab. Die nach den zwei erstgenannten Verfahren erzielten Werte sind in diesen Fällen niedriger. Die Abweichungen sind aber relativ gering. Nur einmaliges Filtrieren hatte also im allgemeinen keine konsequente Wirkung im Vergleich zum zweimaligen.

Zwecks Ermittlung der Zuverlässigkeit der neuen Methodik wurden von den oben erwähnten Erdnußkuchen- und Weizenmehlproben mehrere Parallelbestimmungen ausgeführt.

	Anzahl der Versuche	Rohfaser in Prozenten			Mittlerer Fehler des Mittelwertes, Prozent
		Mittel	Minimum	Maximum	
Erdnußkuchen . . .	14	8,66	8,45	8,79	±0,031
Weizenmehl	10	0,36	0,31	0,42	±0,011

Schlußbetrachtungen.

Obwohl es keineswegs wünschenswert ist, die große Zahl der schon bestehenden Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser bei der Futtermitteluntersuchung weiterhin zu mehren, wird man aus laboratoriumstechnischen Gründen dennoch hin und wieder dazu gezwungen sein. In solchen Fällen kann indessen nur ein solches neues Verfahren angenommen und anerkannt werden, das mit dem ursprünglichen Weender Verfahren hinreichend gleichlaufende Werte liefert, in bezug auf seine Arbeitsausführung rascher ist und auch eine bessere Reproduzierbarkeit gewährt. Die im vorliegenden Beitrag dargestellte Arbeitsweise kann in dieser Hinsicht im Rahmen der der Prüfung unterzogenen Futtermittel als sehr zufriedenstellend gewertet werden. Das Verfahren stellt eine Verbesserung des sonst verhältnismäßig rasch arbeitenden und mit dem Weender Verfahren befriedigend übereinstimmenden Verfahrens von Puranen u. Tomula dar. Die Verbesserung bezieht sich auf das Filtrieren, das sich bei den bisherigen Verfahren in gewissen Fällen als nachteilig langsam

erwiesen hat. Die Versuchsbefunde zeigen, daß man mit der neuen Methode eine bessere Übereinstimmung der Parallelwerte erzielt als mit dem Verfahren von Puranen u. Tomula oder dem Weender Verfahren. Die Reproduzierbarkeit ist ebenfalls befriedigend. Die Ergebnisse stimmen mit den Werten des Weender Verfahrens besser überein, als die nach dem Verfahren von Puranen u. Tomula erzielten Zahlen, die indessen meistens gleichfalls nicht als unbefriedigend zu gelten haben.

Dem Weender Verfahren kann jedoch nicht der Wert einer besonders genauen Beurteilungsgrundlage beigemessen werden, denn ganz allgemein verursacht bei ihm die lange Filtrierdauer beim ersten Filtrieren Veränderungen in der Menge der Rohfaser, die von der arbeitenden Person nicht bewältigt werden können. Es ist darum richtiger, sich als Vergleichsgrundlage eines solchen Verfahrens zu bedienen, das vom Weender Verfahren nur durch die größere Filtriergeschwindigkeit abweicht. Als ein solches Verfahren kann die Modifikation des Weender Verfahrens betrachtet werden, in welcher das Filtrieren mit Hilfe eines Filtrierrohrs mit Glaswollestopfen vorgenommen wird. Vergleicht man die mit der hier beschriebenen neuen Verfahrensweise erzielten Werte mit denjenigen des eben erwähnten modifizierten Weender Verfahrens, so findet man, daß sie sich gegenseitig noch besser als mit den Werten des ursprünglichen Weender Verfahrens decken. Die neue Art der Durchführung darf also jedenfalls in bezug auf die im vorliegenden Zusammenhang geprüften Futtermittel durchschnittlich mit größerer Berechtigung als die bisherigen Verfahren bzw. deren Modifikationen als mit dem Weender Verfahren gleichwertig betrachtet werden. Dazu kommt der Umstand, daß es im Vergleich zum Originalverfahren eine bedeutend raschere Arbeitsausführung ermöglicht.

Wenn beim Arbeiten nach dem Verfahren von Puranen u. Tomula das Filtrieren befriedigend rasch verläuft, so ist gegen seine Anwendung wohl in den meisten Fällen nichts einzuwenden, denn die Werte fallen dann meistens ebenso gut wie nach dem neuen Verfahren aus. Schreitet dagegen das Filtrieren träge fort, so ist stets Gefahr vorhanden, daß man sehr schwankende Resultate erhält.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung ist mir Frau Kaarina Lindqvist behilflich gewesen. Ihr sei hierfür an dieser Stelle bestens gedankt.

Literatur.

[1] Aitken, A. P.: Z. angew. Chem. **1895**, 215. — [2] AOAC Methods of Analysis, 7. Aufl., S. 347. George Banta Publishing Company, Menasha, Washington 1950. — [3] Arbejdsmetoder for Kemiske Undersøgelser af maelk og meijeriprodukter foderstoffer samt gødningsstoffer og grundforbedringsmidler, S. 35. København 1941. — [4] Baumert, G.: Z. angew. Chem. **1896**, 408. — [5] Beck, C.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **3**, 158 (1900). — [6] Behr, G.: J. Landwirtsch. **88**, 90 (1941); Analyst (London) **68**, 276 (1943). — [7] Bellucci, L.: Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **19**, 133 (1932). — [8] Berkhout, H. W., u. J. W. Berkhout: Chem. Weekbl. **47**, 141 (1951). — [9] Bidwell, G. L., u. L. E. Bopst: J. Assoc. off. agric. Chemists **5**, 58 (1920). —

[10] Bidwell, G. L., u. G. P. Walton: J. Assoc. off. agric. Chemists **2**, 32 (1917). — [11] Bolz, K.: Z. Unters. Lebensmittel **85**, 324 (1943). — [12] Campen, W. A. C.: Landbouwkund. Tijdschr. **61**, 785 (1949). — [13] Dmochowski, R., u. B. Tollens: J. Landwirtsch. **58**, 17 (1910). — [14] Entwistle, V. P., u. W. L. Hunter: J. Assoc. off. agric. Chemists **32**, 651 (1949). — [15] Fairley, T., u. B. A. Burrell: J. Soc. chem. Ind. **37**, 155 T (1918). — [16] Fanto, R., u. W. Nikolitsch: Diese Z. **54**, 73 (1915). — [17] Feist, K., u. E. Kuntz: Z. Unters. Lebensmittel **59**, 480 (1930); vgl. diese Z. **83**, 391 (1931). — [18] von Fellenberg, T.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **9**, 277 (1918); vgl. diese Z. **65**, 428 (1924/25). — [19] von Fellenberg, T.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **21**, 385 (1930); vgl. diese Z. **96**, 378 (1934). — [20] Fincke, H., u. H. Thaler: Z. Unters. Lebensmittel **84**, 97 (1942). — [21] Fingerling, G.: Chemiker-Ztg. **46**, 917 (1922). — [22] Fisher, E. A., u. R. H. Carter: J. Soc. chem. Ind. **53**, 313 T (1934); vgl. diese Z. **112**, 374 (1938). — [23] Forbes, E. B., u. J. E. Mensching: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **27**, 336 (1914). — [24] Francis, C. K.: J. Assoc. off. agric. Chemists **2**, 30 (1917). — [25] Francis, C. K.: J. Assoc. off. agric. Chemists **4**, 39 (1919). — [26] Frühling, R., u. J. Schulz: Diese Z. **13**, 146 (1874). — [27] Gabriel, S.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **16**, 370 (1892). — [28] Glimm, E., u. E. Hansen: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **3**, 89 (1940). — [29] Goldberg, S.: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **3**, 375 (1930). — [30] Greifenhagen, W.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **23**, 101 (1912). — [31] Grossfeld, J.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **27**, 333 (1914). — [32] Gury, E.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **3**, 99 (1912); durch Z. angew. Chem. **25**, 1884 (1912); vgl. diese Z. **56**, 340 (1917). — [33] Hampel, G.: Z. f. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **91**, 1 (1950). — [34] Hanson, H. H.: J. Assoc. off. agric. Chemists **7**, 335 (1924). — [35] Hende, A. V., A. de Buck u. A. Landus: Meded. Landbouwhogeschool Gent **13**, 193 (1948). — [36] Henneberg, W., u. F. Stohmann: J. Landwirtsch. **7**, 367 (1859). — [37] Hennerz, E.: Svensk. kem. Tidskr. **52**, 247 (1940). — [38] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: Diese Z. **136**, 177 (1952); Suomen Kemistilehti A **25**, 104 (1952). — [39] Hladik, J.: Z. Unters. Lebensmittel **73**, 140 (1937); vgl. diese Z. **112**, 447 (1938). — [40] Holdefleiss: Landwirtsch. Jb. **6**, Suppl. 101 (1877); vgl. diese Z. **16**, 498 (1877). — [41] Holldack, H.: Chemiker-Ztg. **27**, 1034 (1903). — [42] Honcamp, F., u. F. Ries: Landwirtsch. Versuchsstat. **84**, 301 (1914); vgl. diese Z. **59**, 41 (1920). — [43] Horwitt, M. K., C. R. Cowgill u. L. B. Mendel: J. Nutrit. **12**, 255 (1936). — [44] Huggenberg, W.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **7**, 297 (1916). — [45] Hüni, K.: Landwirtsch. Jb. **65**, 726 (1951). — [46] Hunter, W. L.: J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 152 (1950). — [47] Härtel, F., u. F. Jaeger: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **44**, 291 (1922). — [48] Iwanowski, W.: J. Landwirtsch. **57**, 1 (1909). — [49] van Itallie, F. B.: Landbouwkund. Tijdschr. **52**, 291 (1940). — [50] Jumeau, P. L.: Diese Z. **29**, 712 (1890). — [51] Juon, P.: Landwirtsch. Versuchsstat. **120**, 129 (1934). — [52] Kalning, H.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **28**, 162 (1914). — [53] van de Kamer, J. H., u. L. van Ginkel: Cereal Chem. **29**, 239 (1952); vgl. diese Z. **139**, 231 (1953). — [54] van Kampen, G. B.: Versl. landbouwkund. Onderz. **42**, 353 (1936). — [55] Kellner, O., F. Hering u. O. Zahn: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **2**, 784 (1899). — [56] Kennedy, C.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **26**, 454 (1913). — [57] von Knieriem, W.: Z. Biol., N. F. **3**, 67 (1885). — [58] Krtinský, K.: Z. ges. Mühlenwes. **3**, 81 (1926). — [59] Kühl, H.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **77**, 249 (1936); vgl. diese Z. **109**, 447 (1937). — [60] Kungl. Lantbruksstyrelsens kungörelse **6**, 40 (1950). — [61] Kürschner, K., u. A. Hanak: Z. Unters. Lebensmittel **59**, 484 (1930); vgl. diese Z. **83**, 392 (1931). — [62] König, J.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **1**, 3 (1898); **6**, 770 (1903); vgl. diese Z. **56**, 338 (1917). — [63] König, J.: Die Untersuchung landwirtsch. u. landw.-gewerbl. wichtiger Stoffe. Bd. I, S. 387. Paul Parey Berlin 1923. — [64] Landwirtsch. Versuchsstat. **92**, 239 (1919); **97**, 155 (1921). —

[65] Landwirtsch. Versuchsstat. **95**, 24 (1920); **96**, 207 (1920). — [66] Lange, G.: Z. angew. Chem. **1895**, 561. — [67] Lebbin, G.: Arch. Hyg. **28**, 213 (1897). — [68] Leitenberger, L., u. B. Opl: Bodenkultur **3**, 550 (1949). — [69] Lepper, W.: Chemiker-Ztg. **50**, 211 (1926). — [70] Lepper, W.: Landwirtsch. Versuchsstat. **117**, 125 (1933); vgl. diese Z. **101**, 456 (1935). — [71] Lepper, W.: Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **4**, 217 (1940). — [72] Lockwood, H. C.: Analyst (London) **64**, 92 (1939). — [73] Lohrisch, H.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **47**, 200 (1906). — [74] Ludwig, W.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **12**, 153 (1906). — [75] Lutenberg, C., u. E. Mirer: Z. Unters. Lebensmittel **69**, 331 (1935); vgl. diese Z. **105**, 142 (1936). — [76] Mach, F., u. P. Lederle: Landwirtsch. Versuchsstat. **90**, 282 (1917); vgl. diese Z. **59**, 41 (1920). — [77] Mach, F., u. P. Lederle: Chemiker-Ztg. **43**, 251 (1919); — [78] Maranis, A. D.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **45**, 212 (1923); vgl. diese Z. **68**, 187 (1926). — [79] Mathes, H., u. F. Müller: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **12**, 159 (1906); vgl. diese Z. **56**, 339 (1917). — [80] Nason, H. K.: Chemist-Analyst **26**, 83 (1937); vgl. diese Z. **118**, 235 (1939/40). — [81] Naumann, K.: Landwirtsch. Versuchsstat. **129**, 171 (1938). — [82] Neubert, A. M., F. van Amburgh and J. L. S. John: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 451 (1940). — [83] Nolte, O.: Landwirtsch. Versuchsstat. **96**, 325 (1920); vgl. diese Z. **58**, 392 (1919). — [84] Nordfeldt, S.: Kungl. Lantbruksacad. Tidskr. **5**, 346 (1948). — [85] Nordfeldt, S., O. Svanberg u. O. Claesson: Acta Agric. Suecana III, **2**, 135 (1949). — [86] Osborne, T. B.: Ch. Zbl. **19**, 1137 (1888). — [87] Pajari, K., u. E. Takala: Suomen Kemistilehti **24** A, 48 (1951). — [88] Poppoff: Ch. Zbl. **1939**, I, 2043. — [89] Pulver, H.: Landwirtsch. Jb. **48**, 909 (1934). — [90] Puranen, U. H., u. E. S. Tomula: Acta chem. fenn. **3**, 85 (1930); vgl. diese Z. **88**, 64 (1932). — [91] Remy, E.: Biochem. Z. **236**, 1 (1931). — [92] Renker, M.: Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. II. Aufl. Gebrüder Borntraeger Berlin: 1910. — [93] Ring, O.: Maataloust. Aikakauskirja **10**, 113 (1938). — [94] Scharrer, K., u. K. Kurschner: Tierernährung **3**, 302 (1932). — [95] Scharrer, K., u. R. Schreiber: Tierernährung **14**, 147 (1942). — [96] Schmidt-Hebbel, H.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74**, 609 (1933); vgl. diese Z. **98**, 382 (1934). — [97] Schröder, J.: J. Landwirtsch. **59**, 105 (1911). — [98] Schwalbe, C. C.: Z. angew. Chem. **32**, I, 125 (1919). — [99] Stiegler, H.: J. Landwirtsch. **61**, 399 (1913). — [100] Stift, A.: Z. angew. Chem. **1895**, 555. — [101] Stigell, R. W.: Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A., Tom. XIX, 7 (1923). — [102] Streitberger, F.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **48**, 351 (1907). — [103] Tang, Y. C., u. W. H. Yen: Cellulosechemie **17**, 21 (1936); vgl. diese Z. **113**, 303 (1938). — [104] Tang, Y. C., W. H. Yen u. H. C. Hsü: Z. Unters. Lebensmittel **73**, 346 (1937); vgl. diese Z. **117**, 148 (1929). — [105] von Telegdy Kováts, L.: Mezögazdasági Kutatások. **11**, 45 (1938). — [106] Thaler, H.: Z. Unters. Lebensmittel **73**, 129 (1937); vgl. diese Z. **112**, 361 (1938). — [107] Thaler, H.: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 350 (1938). — [108] Thaler, H.: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **2**, 521 (1939). — [109] Thaler, H., u. A. Malzer: Z. Unters. Lebensmittel **83**, 141 (1942). — [110] Thatcher, R. W.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **6**, 886 (1903). — [111] Thörner, W.: Chemiker-Ztg. **17**, 394 (1893). — [112] Täufel, K., u. H. Thaler: Z. Unters. Lebensmittel **68**, 636 (1934). — [113] Wattenberg, H.: J. Landwirtsch. **28**, 273 (1881); vgl. diese Z. **21**, 292 (1882). — [114] Weakley jr., C. E., and T. B. Leith: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 194 (1937). — [115] Wiegner, G.: Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum, S. 244. Gebrüder Borntraeger Berlin **1926**. — [116] Wijkström, T.: Medd. St. Lantbr. kem. kontr. anst. **8**, 20 (1947). — [117] Wijkström, T.: Medd. St. Lantbr. kem. kontr. anst. **14**, 26 (1953). — [118] Wijkström, T.: Briefl. Mitteilung. — [119] Williams, R. D., u. W. H. Olmstedt: Ch. Zbl. **1935**, I, 3950. — [120] Woodson, H. W., u. H. S. Mackenzie: Cereal Chem. **22**, 158 (1945).

Dr. V. P. Hirsjärvi, Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki I, Liisankatu 8 (Finnland).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Massenspektrometrie. H. Sobcov[1] empfiehlt zur *Bestimmung von n- und Iso-Paraffinen in Kohlenwasserstoffgemischen* vorzüglich der Benzinfraktionen mit Hilfe des Massenspektrometers die Verwendung der Summenpeaks Σ 43, Σ 57 und Σ 71 in bezug zum Parentpeak der gesuchten Verbindung. Die Summenpeaks setzen sich aus den einzelnen Peakwerten additiv wie folgt zusammen: Σ 43 aus $^{m}/_{e}$ = 43, 57, 71, 85; Σ 57 aus $^{m}/_{e}$ = 57, 71, 85 und Σ 71 aus $^{m}/_{e}$ = 71, 85, 99. Für Butan, das als Eichsubstanz verwendet wird, ist z. B. Σ 43/P = Σ 43/58. Je weiter die Verzweigung eines Paraffins ist, desto geringer wird der Peakwert für den Parentpeak P. Wegen der einzelnen Berechnungsschemata muß auf das Original verwiesen werden.

A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng und A. V. Grosse[2] dehnen die Methode von A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum[3] zur direkten Sauerstoffbestimmung in Kohlenwasserstoffen auf *Fluorkohlenstoff-Derivate* aus. Das Verfahren besteht darin, daß man der Einwaage der Substanz eine bekannte Menge ^{18}O zufügt und nach Einstellung des Gleichgewichtes bei hoher Temperatur das Isotopenverhältnis aller sauerstoffhaltigen Verbindungen im Massenspektrometer feststellt. Verwendet wird die gleiche Apparatur wie früher[4], nur, wenn Wasserstoff in der Substanz enthalten ist, wird eine mit wasserfreiem Kaliumfluorid gefüllte Kupferfalle hinter das Platinrohr geschaltet um Fluorwasserstoff und Wasser aufzufangen, um zu hohe Sauerstoffwerte infolge Reaktion mit den Glaswänden zu vermeiden. Wenn substituierte Fluorkohlenstoffe mit Sauerstoff verbrannt werden, entstehen Kohlendioxyd und Carbonylfluorid. Letzteres muß entfernt werden, weil eine Spur Feuchtigkeit Umsatz zu Kohlendioxyd und Fluorwasserstoff bewirken würde und eine Fälschung des Sauerstoffwertes einträte. Die Beseitigung von COF_2 erfolgt durch wasserfreies Ammoniakgas, das zu den gasförmigen Verbrennungsprodukten gegeben wird. Das Carbonylfluorid verbindet sich quantitativ zu Harnstoffdihydrofluorid. Nach der Entfernung von COF_2 wird das Kohlendioxyd vom überschüssigen Ammoniak durch Destillation in mit Trockeneis und flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen befreit und dann in die üblichen Gasbüretten für das Massenspektrometer übergeführt und eingeschmolzen. Analysiert werden Silberperfluorpropionat (C_2F_5COOAg), Perfluorbuttersäureanhydrid [$(C_3F_7CO)_2O$] und Perfluorbutyrolacton. Die Berechnung des Sauerstoffgehaltes in Prozenten in einer Probe mit dem Gewicht a erfolgt nach der Gleichung: $\%O = \frac{b \cdot (m-n) \cdot 100}{a \cdot n}$, worin b das Gewicht des zugesetzten Sauerstoffs mit m Atom% ^{18}O über dem Normalwert ($\sim 0{,}21$% ^{18}O) und n die Atom% Überschuß-^{18}O in der Mischung nach der

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1908—1911 (1952). Socony-Vakuum Lab., Paulsboro, N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1361—1362 (1952). Temple Univ., Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **21**, 386 (1949); J. Amer. chem. Soc. **68**, 2119 (1946); vgl. diese Z. **131**, 380 (1950).

[4] A. V. Grosse und A. D. Kirshenbaum: Analyt. Chemistry **24**, 584 (1952); vgl. diese Z. **138**, 284 (1953).

Einstellung des Gleichgewichtes bei über 800° C in der Platinröhre bedeuten. Die Analysenergebnisse haben einen durchschnittlichen Fehler von ± 1%. J. Rasch.

Komplexometrische Titrationen. C. Mason[1] empfiehlt, vor der *Bestimmung kleiner Calciummengen in pflanzlichem Material* die störenden Phosphat-Ionen mit Hilfe eines *Kationenaustauschers* abzutrennen. Man kann so 10—500 μg Ca auf etwa 1,4% genau bestimmen. — *Ausführung.* Der Kationenaustauscher (Zeo-Karb 215) wird auf die Korngrößen zwischen 60 und 120 Maschen (britisches Sieb) gebracht, mit 5 n Salzsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen. Nachdem man einige Male durch Dekantation gewaschen hat, füllt man in üblicher Art in ein spitz zulaufendes Röhrchen (7 mm ⌀, 7 cm Länge) bis zu 25 mm Höhe und wäscht mit Wasser säurefrei. Die Durchlaufgeschwindigkeit des Wassers soll 0,5—0,6 ml je Minute betragen. Von der salz- oder salpetersauren Lösung der zu prüfenden Pflanzenasche verdünnt man 0,1 ml mit 5 ml Wasser, läßt die Lösung mit der angegebenen Geschwindigkeit durch die Säule fließen und wäscht das durchlaufende Phosphat mit 1 ml-Anteilen von Wasser weg. Dann eluiert man das Calcium mit 5 n Salzsäure, verdampft das Eluat zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und titriert in bekannter Art mit Komplexonlösung unter Verwendung von Murexid als Indicator. Mg, Fe, Mn erschweren zwar die Erkennung des Titrationsendes etwas, verändern aber das Ergebnis nicht. H. Zellner.

In Kühlwasser, welches *Polyphosphate* enthält, führen M. Brooke und M. Holbrook[2] die *komplexometrische Härtebestimmung* durch, nachdem Pyro- und Polyphosphate (einschließlich des sogenannten Hexametaphosphates) mit Hilfe des *Anionenaustauschers* Amberlite IR-4B entfernt wurden. Die Anwesenheit von Polyphosphaten bedingt, wie Diehl u. Mitarb.[3] gezeigt haben, daß die nach der oben erwähnten Methode erhaltenen Werte zu niedrig ausfallen. Die für die Entfernung der im Kühlwasser enthaltenen Polyphosphatmengen (0—60 Teile je Million, wobei es sich bei den Untersuchungen um Pyrophosphat und um ein Heptaphosphat mit 63% P_2O_5 handelte) notwendige Amberlitesäule hat einen Durchmesser von 2,5 cm und eine Höhe von 25 cm. Das Austauschermaterial wird vor Gebrauch mit 0,1 n Salzsäure und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Durchflußgeschwindigkeit des zu untersuchenden Wassers beträgt 5—10 ml je Minute; die ersten 100 ml werden verworfen, mit den folgenden 50 ml wird dann die Härtebestimmung ausgeführt. H. Schmidt.

R. Klockmann[4] beschreibt *die komplexometrische Bestimmung der Härte* (Gesamthärte, Magnesiumhärte, Calciumhärte) *mit Äthylendiamintetraacetat* (*Komplexon III*) im Wasser, hebt die Vorteile des Verfahrens besonders gegenüber den „Seifenschaum-Methoden" hervor und weist darauf hin, daß sämtliche für die Schwarzenbach-Methodik benötigten Reagenzien und Indicatoren jetzt von der Riedel de Haën A. G., Seelze/Hann., bezogen werden können.

Für die Bestimmung kleiner Mengen Magnesium in pflanzlichem Material in Gegenwart von Cu, Fe, Mn, Ca, PO_4 usw. empfiehlt W. A. Forster[5] eine Abänderung der bekannten komplexometrischen Methode. Als Maßlösung dient eine ammoniakalische Komplexon-III-Lösung, die einen besseren Endpunkt geben soll als

[1] Analyst (London) **77**, 529—533 (1952). East Malling Res. Station, Maidstone, Kent (England).

[2] Chemist-Analyst **41**, 80—81 (1952).

[3] Diehl, H., Ch. A. Goetz u. C. C. Hach: J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 40 (1950); vgl. diese Z. **132**, 442 (1951).

[4] Chemiker-Ztg **1953**, 172—173. Seelze bei Hannover.

[5] Analyst (London) **78**, 179—180 (1953). Univ. Bristol Agric. Res. Council und Long Ashton Res. Stat., Bristol (England).

die übliche Lösung. Zur Herstellung suspendiert man 3,14 g Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in 500 ml Wasser, bringt mit 5 n NH_4OH-Lösung unter Verwendung der Glaselektrode auf p_H 10,0, filtriert und verdünnt das Filtrat auf 1 Liter. 1 ml der Lösung entspricht 0,25 mg Mg. — *Magnesiumbestimmung.* Man versetzt die salpeterperchlorsaure Lösung des zu untersuchenden Pflanzenmaterials mit 10 ml einer 2%igen (bzw. bei kleineren Mengen störender Metalle 1%igen) Oxinlösung in 4%iger Essigsäure und bringt mit 5 n Ammoniaklösung mittels Glaselektrode auf p_H 5,25. Die heiße Lösung filtriert man in einen Scheidetrichter, schüttelt in der Kälte 2mal mit 5—10 ml CCl_4 aus, gibt dann 5 ml 1%ige wäßrige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung zu und schüttelt nach 5 min den purpurgefärbten Mangankomplex mit 5—10 ml CCl_4 aus. Die Ausschüttelung wird nach weiterem Zusatz von 1 ml Diäthyldithiocarbaminatlösung mit neuem CCl_4 vervollständigt. Aus der wäßrigen Schicht wird CCl_4 durch Kochen entfernt. Hierauf fällt man bei 90° C mit 5 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung unter gutem Rühren, filtriert das Calciumoxalat nach dem Stehen über Nacht durch ein Filtrierstäbchen und verdünnt das Filtrat auf 100 ml. Einen Anteil davon (höchstens 25 ml) verdünnt man auf ungefähr 50 ml, versetzt nacheinander unter jedesmaligem Durchmischen mit 1 ml Pufferlösung [27 g NH_4Cl + 228 ml NH_4OH-Lösung (0,880) in 400 ml], 4 Tropfen Indicator A und 4 Tropfen Indicator B, fügt etwa 0,5 ml mehr Maßlösung zu als zum Farbumschlag in Blau notwendig ist und titriert den Überschuß mit Standardmagnesiumsulfatlösung (1 ml = 0,25 mg Mg) zurück. Auf diese Art stören bis zu 5 mg P nicht. — *Indicator A.* Man löst unmittelbar vor Gebrauch eine Mischung von 2,25 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat und 0,25 g Eriochromschwarz T in 50 ml absolutem Äthanol. — *Indicator B.* Eine Mischung von 2,25 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,25 g Eriochromschwarz T wird in 50 ml absolutem Äthanol gelöst, die Lösung filtriert. H. Zellner.

H. Flaschka und A. Holasek[1] bestimmen *anorganisches Phosphat im Blutserum* durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat und Titration des Magnesiums im Niederschlag mit dem Dinatriumsalz der *Äthylendiamintetraessigsäure*[2]. Die Fällung etwa störendes Calcium sowie Spuren von Eisen, Kupfer und Zink werden durch das Dikaliummagnesiumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure komplex in Lösung gehalten. Die Fällungslösung enthält in 100 ml 2,0 g krist. Magnesiumchlorid, 3,0 g Ammoniumchlorid, 20 ml konzentriertes Ammoniak und 0,2 g Dikaliummagnesiumäthylendiamintetraacetat. *Ausführung.* 2 ml Nüchternserum versetzt man in einem 10 ml-Zentrifugenglas mit 1 ml Fällungslösung, rührt, bis sich der Niederschlag abzuscheiden beginnt, und läßt noch 10 min stehen. Darauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ml, zentrifugiert und wäscht unter Zentrifugieren mit 1 ml 3 n Ammoniak + 9 ml Wasser. Den Niederschlag löst man mit 1 ml n Salzsäure, spült unter Nachwaschen mit 4mal 5 ml Wasser in ein 50 ml-Kölbchen aus Jenaer Glas über, fügt 2 ml 3 n Ammoniak und Eriochromschwarzindicator hinzu und titriert mit einer Lösung von 0,3721 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat im Liter (= 0,001 m) von rot nach reinem Blau. mg% P = ml verbrauchte Maßlösung mal 1,55. F. Neumann.

Die Schwefelsäurekonzentration bei der Permanganat-Oxalat-Titration kann nach Versuchen von R. C. Brasted[3] bis zu 4 m ansteigen, ohne daß nennenswerte Genauigkeitseinbußen auftreten. Das Gesamtvolumen der Lösung scheint dabei eine größere Rolle zu spielen als die Säurekonzentration. H. Zellner.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 279—283 (1952). Univ. Graz.

[2] Vgl. H. Flaschka und A. Holasek: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38, 101 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53); **138**, 272 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 673—674 (1953). Univ. Minneapolis, Minnesota (USA).

Analyse von Gasen. H. Wirth[1] verbesserte die *Mikrogasanalyse durch fraktionierte Desorption* derart, daß Gasmengen von nur 10^{-3} bis 10^{-2} ml mit beliebig vielen Bestandteilen analysiert werden können. Das U-Rohr mit dem Adsorptionsmittel (Aktivkohle bzw. einem Gemisch von Aktivkohle und inaktivem Material) hat etwa 50 cm Länge und 3 mm Innendurchmesser. Es befindet sich in einem zylindrischen Dewar-Gefäß von ebenfalls 50 cm Höhe, das im unteren Drittel mit flüssiger Luft gefüllt ist. Im oberen Teil kann das Rohr elektrisch geheizt werden, so daß sich das Temperaturgefälle über die große Rohrlänge erstreckt. Dadurch wird eine gute Trennung der Gasbestandteile erzielt. Beim Einleiten des zu untersuchenden Gasgemisches tritt bereits eine grobe Vortrennung ein, indem die verschiedenen Gasbestandteile bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert werden. Bei langsamer Entnahme vollzieht sich die feinere Trennung. Zur Feststellung der Zusammensetzung der nacheinander desorbierten Gasbestandteile dient die Messung der Wärmeleitfähigkeit (W) bei Drücken (P) unter 10^{-1} Torr. Bei diesen Drücken hat das Verhältnis W/P für jedes Gas einen konstanten Wert, der vorher ermittelt werden muß. Ändert sich das Verhältnis, so erkennt man daran den Durchbruch eines neuen Gasbestandteils. Die gesamte Apparatur besteht im wesentlichen aus der Meßbürette (Barobürette), dem Desorptionsrohr und der Zelle zur Messung der Wärmeleitfähigkeit mit Mc Leod-Manometer. Ferner sind eine Diffusionspumpe und eine Topler-Pumpe vorhanden, durch die jeder Gasbestandteil nach der Desorption in die Bürette zwecks Volummessung zurückbefördert werden kann. Die Analysengenauigkeit hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Volumen- und Druckmessungen ab.

Ein Verfahren zur Analyse von Gasmischungen, die verschiedene Stickstoffoxyde (NO, N_2O, NO_2) neben N_2, CO, CO_2, H_2 und O_2 enthalten, gibt C. L. Johnson[2] an. Es wird zuerst die Summe von NO und NO_2 durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu Salpetersäure und folgender Titration mit Alkali bestimmt. In einer zweiten Probe absorbiert man NO und NO_2 in 10 ml eines natriumsulfathaltigen Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches und titriert mit Permanganat. Durch Kombination der beiden Titrationen ergibt sich die Menge der beiden Einzelbestandteile. Es folgt die Absorption von CO_2 in Kalilauge sowie von O_2 in alkalischer Pyrogallollösung, worauf man N_2O mit überschüssigem H_2, ferner H_2 und CO mit überschüssigem O_2 verbrennt. N_2 ergibt sich aus der Differenz. Von den Absorptionslösungen wird jeweils nur 1 ml verwendet, um die durch die Löslichkeit von N_2O bedingten Fehler möglichst klein zu halten. Man kann dann die einzelnen Bestandteile mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ finden. Organische Dämpfe stören. — *Ausführung.* Man benutzt die üblichen Gasentnahmegefäße von 250 ml Inhalt und Absperrhähnen an beiden Enden, auf 0,1 ml genau kalibriert. Das verwendete Hahnfett soll möglichst unempfindlich gegen die Reagenzien und NO_2 sein. Zunächst füllt man unter demselben Druck die Entnahmeröhren I und II. 10 ml des Säuregemisches, bestehend aus einer Auflösung von 20 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 ml 99,5—100%iger Schwefelsäure mit einem Zusatz von 5 ml 97—100%iger Salpetersäure, läßt man aus einer flachen Schale von Röhre I ansaugen, in der durch Kühlen mit Trockeneis ein Unterdruck erzeugt wurde. Man bringt die Säure mit dem Gas in genügende Berührung, ohne daß der zweite obere Hahn befeuchtet wird. Nach 15—30 min verbindet man eine gleichartige, vollständig evakuierte Röhre mit I und trennt die beiden Gefäße nach Verteilung des Gases wieder. III ist für die Analyse des Restgases bestimmt. Die Absorptionssäure läßt man aus I in

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 15—20 (1952). Techn. Hochschule Wien.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1572—1575 (1952). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Gibbstown, N. Y. (USA).

einen gewogenen 100—150 ml-Kolben abfließen, spült mit insgesamt 50 ml 100%iger Schwefelsäure nach und wägt wieder. Einen 25 ml-Anteil des gut gemischten Inhalts pipettiert man in ein gewogenes Wägefläschchen und einen zweiten 25 ml-Anteil läßt man unter 350 ml kalten Wassers ausfließen und titriert mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung, wobei erst zum Schluß durch kräftiges Rühren die Oxydation vollständig gemacht wird. Ein Blindmuster von Mischsäure und konz. Schwefelsäure wird ebenso behandelt. Gewicht und Titration liefern die Milliäquivalente $KMnO_4$. Sodann gibt man in die eisgekühlte Röhre II mit Pipette durch einen angesetzten Gummischlauch 25 ml einer neutralisierten 3%igen Wasserstoffperoxydlösung und absorbiert damit durch kräftiges Schütteln. Nach 1 Std spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas und titriert mit 0,1 n Alkali und Methylrot. Aus den Permanganat- und Laugeverbrauchen werden die *Gehalte an NO und* NO_2 berechnet. Anschließend folgt die Bestimmung der Restgase in einem der üblichen Apparate für exakte Gasanalyse mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Zunächst gibt man zum Gesamtrestgas in der Absorptionspipette 1 ml 50%ige Kalilauge und bestimmt in gewohnter Weise CO_2. Man ersetzt dann die Lauge durch 1 ml alkalische Pyrogallollösung (90 g KOH, 60 ml kaltes Wasser, 10 g Pyrogallol) und mißt damit den *Sauerstoffgehalt.* Bei größerer Absorption als 20 ml, wiederholt man mit neuer Absorptionslösung von 1 ml. *Zur* N_2O*-Bestimmung* vermischt man das Restgas in der Absorptionspipette mit einem leichten Überschuß Wasserstoff, verbrennt dann langsam in der Verbrennungspipette an glühendem Platindraht, mißt die Volumkontraktion und das (in CO-haltigem Gas) aus CO entstandene CO_2. Zur Bestimmung des restlichen *Kohlenmonoxyds* und des *Wasserstoffs* verbrennt man das Gas mit einem kleinen Sauerstoffüberschuß.

Bei der Bestimmung von CO_2 *in Rauchgasen* im Orsat-Apparat wird vorhandenes SO_2 als CO_2 mitbestimmt. Bei höheren SO_2-Gehalten kann dies merkliche Fehler verursachen. R. S. Young, D. A. Benfield und K. G. Strachan[1] stellten deshalb Versuche über die Möglichkeit an, SO_2 zuerst in Jodlösung zu absorbieren und CO_2 erst in dem verbleibenden Gasrest zu bestimmen. Es ergab sich aber, daß 1 Vol. 5 n Jodlösung (4% Salzsäure enthaltend) bei 23° C 0,4 Vol. CO_2 löst. In verdünnterer Jodlösung ist die Löslichkeit noch größer, so daß das Verfahren, das mitunter angewendet wird, als unbrauchbar bezeichnet werden muß.

In gewissen Fällen, z. B. bei der Untersuchung biologischer Oxydationsvorgänge, kann es erwünscht sein, *ein carbonatfreies Absorptionsmittel für Kohlendioxyd* zu besitzen. Nach R. W. Swick, D. L. Buchanan und A. Nakao[2] ist *Äthylendiamin* als solches geeignet, da es durch Vakuumdestillation leicht vollkommen carbonatfrei erhalten werden kann. Man leitet das zu untersuchende Gas durch ein Gemisch von 1 Teil Äthylendiamin und 4 Teilen Wasser. Die sauer reagierenden Gasbestandteile, also hauptsächlich CO_2, werden zurückgehalten, während die Beimengungen unabsorbiert durchgehen. Man kann das Kohlendioxyd dann zwecks Mengenbestimmung durch Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure auf 80° C in Freiheit setzen und in eine Meßbürette überführen. Etwa mitabsorbiertes HCl-Gas wird unter den angegebenen Bedingungen nicht wieder entwickelt, stört also die CO_2-Bestimmung nicht. In Modellversuchen wurde das angewandte CO_2 zu 99,8 $\pm$ 0,2% wiedergefunden.

Zur fortlaufenden Bestimmung kleiner Mengen Methan in Gasen verwenden H. Nash jr., J. R. Hall, H. Y. Allgood und J. A. Burnett[3] eine Methode, in der

[1] Analyst (London) **78**, 320 (1953). Diamond Res. Lab. Johannesburg (Südafrika).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 2000—2001 (1952). Argonne Nation. Lab., Chicago, Ill. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1650—1652 (1952). Tenessee Valley Authority, Wilson Dam, Ala. (USA).

das Methan zu CO_2 verbrannt und die Änderung der Leitfähigkeit von Elektrolyten bei der Absorption des entstandenen Kohlendioxyds messend verfolgt wird. Das Verfahren ist hauptsächlich zur Untersuchung von katalytisch mit Wasserdampf aufbereitetem Naturgas bestimmt, das zur Ammoniaksynthese dient. Das Gas besteht vorwiegend aus H_2, N_2, CO und CO_2 und enthält daneben bis zu 4% CH_4. Die Einzelheiten der zur Untersuchung verwendeten Apparatur sowie eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise mögen im Original nachgelesen werden. Im Prinzip verläuft das Verfahren folgendermaßen: Das zu untersuchende, von Wasserdampf durch Kühlung befreite Naturgas passiert, nach Messung des Drucks und der Strömungsgeschwindigkeit, einen Absorptionsturm, in dem im Gegenstrom CO und der Hauptteil von CO_2 durch eine gekühlte ammoniakalische Kupferacetatformiatcarbonatlösung ausgewaschen werden. Es ist dieselbe Absorptionsflüssigkeit, die auch bei der Ammoniaksynthese verwendet wird. Sie enthält Kupfer(I) und Kupfer(II) im Gewichtsverhältnis 4 : 1. Mitgerissene Kupferlösung wird in einem Waschgefäß zurückgehalten, nicht absorbierte Reste von CO_2 entfernt man in einem Gaswäscher mit ungefähr 200 ml einer 36%igen Kalilauge. Das neben Stickstoff nur mehr aus Wasserstoff und Methan bestehende Gas wird nunmehr einem Oxydationsturm zugeführt, der als Katalysator eine Mischung von 5 Teilen Kupferoxyddraht und 8 Teilen mit Fe_2O_3 imprägniertem Träger enthält. Diesen bereitet man aus 1000 g abgesiebtem (6—14 Maschenweite) feuerfestem Material (Chamotte), 50 g konz. Salpetersäure und 100 g Eisennitrat. Der Oxydationsturm besteht aus rostfreiem Stahl; er wird auf 760° C erhitzt. Der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff wird in einem Wäscher mit ungefähr 200 ml 36%iger Kalilauge von CO_2-Spuren befreit und dann mit gemessener Geschwindigkeit in den Turm geleitet. Das nach der Oxydation aus Wasserdampf, CO_2, Sauerstoff und Stickstoff bestehende Gas wird durch Kühlen von Wasser befreit und dann in einer Leitfähigkeitszelle fortlaufend auf seinen Gehalt an CO_2 geprüft, den ein automatisches Gerät aufzeichnet. Nach einer Tabelle errechnet sich daraus der äquivalente Betrag an Methan im aufbereiteten Gas. Zur Nulleinstellung des CO_2-Schreibers wird das Gas durch einen Ascarit-Absorptionsturm geleitet. Als Sicherung gegen Explosionen bei Störungen in der Gaszufuhr sind Ventile zum Einleiten von Stickstoff vorgesehen. H. Zellner.

Ternäre Gemische von Essigsäure, Wasser und Dimethylanilin lassen sich, wie L. Garwin und Ph. O. Haddad[1] mitteilen, schnell und mit gutem Erfolg ermitteln, wenn man den Refraktionsindex für alle möglichen Einphasengemische der drei Komponenten aus vorher bei 25° C festgelegten bekannten synthetischen Mischungen genau kennt und wenn man andererseits Mischungen von Essigsäure mit Wasser bzw. Dimethylanilin mit der dritten Komponente bis zum Trübungspunkt titriert. Man legt auf Grund dieser vorausgehenden Bestimmungen die Trübungskurve in einem Dreiecksdiagramm an, sowie eine Tabelle der Refraktionszahlen aller möglichen Einphasenmischungen. — *Arbeitsweise.* Das zu untersuchende Muster titriert man bis zum Trübungspunkt, klärt die entstandene Trübung wieder durch einen Bruchteil eines Tropfens Essigsäure und ermittelt aus der klaren, eben titrierten Lösung durch den zugehörigen Refraktionsindex die Zusammensetzung des unbekannten zu prüfenden Gemisches. Zur Kontrolle kann man auch Essigsäure durch Titration im Gemisch mit 0,1 n Alkali und Phenolphthalein, ferner den Gehalt an Dimethlyanilin durch die Refraktionszahl und von Wasser durch die Differenz annähernd feststellen. H. Zellner.

Als mikroanalytische Filtrationstechnik, besonders bei Serienuntersuchungen, empfiehlt G. Kainz[2] die Verwendung eines Mikrofilters bzw. Filterröhrchens nach

[1] Analyt. Chemistry **25**, 435–437 (1953). A. and M. College, Stillwater, Okla. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 119—123. Univ. Wien.

Pregl, das eine doppelte Filterschicht besitzt. Man benützt dazu ein gröberes Vorfilter, etwa aus gesiebten Seesand, und ein feinporiges Hauptfilter aus Asbest, das sich dadurch weniger schnell verstopft und bei seiner umständlicheren Herstellung weniger oft erneuert zu werden braucht. Oder man nimmt als Vorfilter einen stark zusammengepreßten Wattebausch und darunter, ohne Berührung mit dem ersten, als Feinfilter Cellulosepulver, von dem man sich nach Bedarf mehrere Korngrößen aussiebt. Zu beachten ist, daß im Cellulosepulver 0.03—0,3% Carboxylgruppen enthalten sind, die in neutraler Lösung als Kationenaustauscher wirken; sie stören aber nicht, wenn man in saurer Lösung filtriert. H. Zellner.

Eine Mikroapparatur zur Behandlung kleiner Flüssigkeitsmengen bis zu 1 Tropfen, durch Einleiten von Gasen, beispielsweise von Schwefelwasserstoff, beschreibt H. Weisz[1]. Wie in Abb. 1 gezeigt ist, sind 2 gleichgroße, etwa 6.5 cm hohe Mikrogefäße, das Gasentwicklungsgefäß G_1 und das Gaseinleitungsgefäß G_2 durch das Überleitungsrohr *Ül* mittels Schliff miteinander verbunden. Das erste besitzt noch ein mit Hahn H_1 versehenes Zuleitungsrohr und einen mit Hahn H_2 abzusperrenden Tropftrichter *T*. An das in das zweite Gefäß ragende Überleitungsrohr wird am unteren Ende mittels Gummischläuchchens ein für den einzelnen Fall passendes eng zulaufendes Spitzröhrchen angesetzt, das fast bis zum Boden des

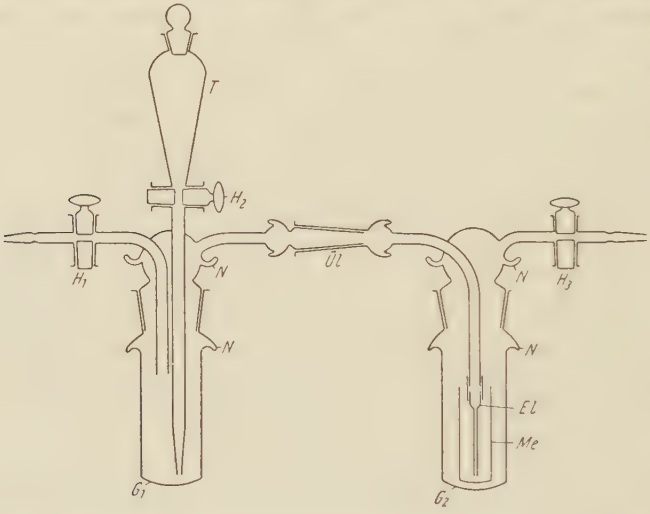


Abb. 1 Apparatur zur Behandlung kleiner Flüssigkeitsmengen nach Weisz.

eigentlichen auswechselbaren Mikrobecherchens reicht. Durch Hahn H_3 kann die Verbindung zur Außenluft abgesperrt werden. Die ganze Apparatur steht in einem Fußblock aus Aluminium mit eingestecktem Thermometer, so daß während der Fällung auch eine bestimmte höhere Temperatur angewandt werden kann. Bei offenen Hähnen H_1 und H_3 saugt man zuerst einen schwachen Luftstrom durch. Dann erzeugt man beispielsweise Schwefelwasserstoff in üblicher Weise dadurch, daß man zu einem Stückchen Zinksulfid in G_1 eine kleine Menge Salzsäure (1:1) aus dem Tropftrichter und Hahn H_2 zufließen läßt. Das Gas wird durch etwas Watte in der erweiterten Kugel des Überleitungsrohres filtriert. Die Fällung kann durch Schließen sämtlicher Hähne auch unter Überdruck erfolgen, wenn zugleich mittels

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 14—16. Techn. Hochschule Wien.

Spiralfedern für eine feste Verbindung der beiden Gefäße gesorgt wird. Auch ein inerter Gasstrom kann bei Hahn H_1 aus einem Gasbehälter zugeführt werden. Das Gerätchen eignet sich weiterhin besonders zur Oxydation von darin erzeugten Sulfidniederschlägen durch Einleiten von Bromluft usw., die in entsprechender Weise gewonnen wird. H. Zellner.

Zwei einfache Extraktionsapparate zur Bestimmung von organischen Basen und Säuren beschreiben M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish[1]. Mit Hilfe der Apparate lassen sich Extraktionen in bedeutend kürzerer Zeit ausführen als bisher. In den organischen Extrakten können die Titrationen der Säuren oder

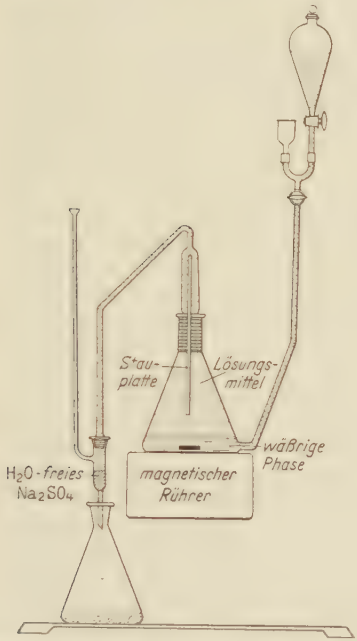


Abb. 2. Extraktionsapparat für Lösungsmittel leichter als Wasser.

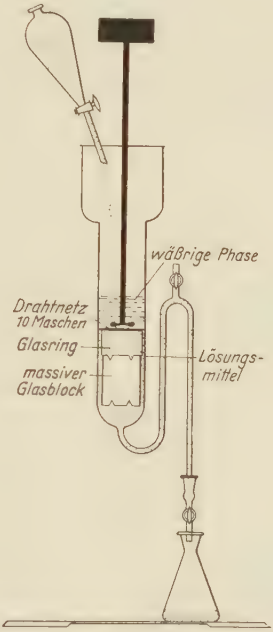


Abb. 3. Extraktionsapparat für Lösungsmittel schwerer als Wasser.

(Nach Schmall, Pifer und Wollish.)

Basen unmittelbar vorgenommen werden, ohne daß eine Übertragung der Lösungen in ein anderes Gefäß notwendig wäre. Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach der U.S. Pharmakopöe oder anderen üblichen Methoden erhaltenen überein. Das Verfahren kann zur Untersuchung von technischen Produkten und auch von pharmazeutischen Zubereitungen dienen. Verseifungen einschließlich der folgenden Extraktion und Bestimmung sind im Apparat ohne Übertragung in andere Gefäße möglich. — 1. *Der Extraktionsapparat für Lösungsmittel leichter als Wasser* ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Man wägt die zu untersuchende Substanz in den Extraktionskolben (50 mm unterer Durchmesser, 70 mm Höhe bis zum Schliff) ein und dichtet den Halsschliff durch Benetzen mit Wasser. Durch den Trichter läßt man dann 10—25 ml Wasser zum Muster laufen und dazu die notwendige Menge Mineralsäure oder Alkali, um die organische Substanz in Freiheit zu setzen; es sollen ins-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1446—1449 (1952). Prod. Contr. Lab., Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, NJ. (USA).

gesamt nicht mehr als 30 ml wäßrige Flüssigkeit vorhanden sein. Sodann gibt man das gewählte organische Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 ml/min aus dem Vorratsscheidetrichter unter magnetischem Rühren langsam zu, bis der Kolben mit der Mischung der wäßrigen und organischen Schicht gefüllt ist. Für Proben, die 30 ml 0,1 n Meßflüssigkeit benötigen, genügen meist 150 ml organisches Lösungsmittel für eine quantitative Extraktion. Durch langsames Zulaufen von Wasser drückt man das leichtere organische Lösungsmittel durch Abscheider und Ablaufröhre in die Vorlage (ERLENMEYER-Kolben), so daß kein Wasser mit überfließt. Für die normale Extraktion von Säure oder Base ist das mit wasserfreiem Natriumsulfat gefüllte Trockenrohr entbehrlich. Es ist für die Fälle bestimmt, in welchen ein vollständig wasserfreier Extrakt gewünscht wird. — 2. *Extraktionsapparat für Lösungsmittel schwerer als Wasser.* Das Extraktionsgefäß (s. Abb. 3, S. 369) ist beinahe völlig mit einem massiven Glaskörper ausgefüllt, auf den ein Glasring aufgelegt ist. Auf diesem befindet sich ein Drahtnetz oder ein perforiertes Blech aus rostfreiem Stahl. Darüber ist ein Rührer angebracht. — Aus dem Scheidetrichter läßt man das Lösungsmittel in die offene Extraktionsröhre bis zur Höhe der oberen Krümmung der Ablaufröhre einfließen. Sodann wird die wäßrige Lösung oder Suspension des zu untersuchenden Musters zugegeben und unmittelbar darauf der Rührer in Gang gesetzt. Wie zuvor alkalisiert oder säuert man an unter Rühren; die Menge der wäßrigen Phase soll 25 ml nicht übersteigen. Die wäßrige Schicht soll nicht unter das Drahtnetz reichen, wenn der Rührer in Ruhe ist. Man läßt das Lösungsmittel weiter mit der Geschwindigkeit 5 ml/min aus den Scheidetrichter zufließen und sammelt die Lösung in dem ERLENMEYER-Kolben. Der Bedarf an Lösungsmittel ist der gleiche wie oben. Nach Beendigung der Extraktion gibt man Wasser zu, so daß die organische Schicht durch Heberwirkung in die Vorlage abfließt. Die Geschwindigkeit wird durch den Hahn am oberen Ende des Überlaufrohres reguliert. — Beim Auftreten von Emulsionen umwickelt man den oberen Teil der Stauplatte bzw. den Glasring mit Glaswolle. — Basen können meist unmittelbar in den erhaltenen organischen Lösungen mit *Perchlorsäurelösung in Dioxan* (1%ige Methylrotlösung in absolutem Alkohol als Indicator) titriert werden, nur ätherische Lösungen müssen zuerst zur Trockne verdampft und der Rückstand muß in einem anderen Lösungsmittel (Chloroform, Benzol, Dioxan usw.) wieder aufgenommen werden. Säurelösungen, von denen wieder Äther zu verdampfen ist, versetzt man auf etwa 80 ml mit 10 ml Dimethylformamid, fügt 5—10 Tropfen 1%ige Thymolblaulösung in Dimethylformamid zu und titriert mit *Lithium- oder Natriummethylat in Benzol-Methanollösung*[1]. H. ZELLNER.

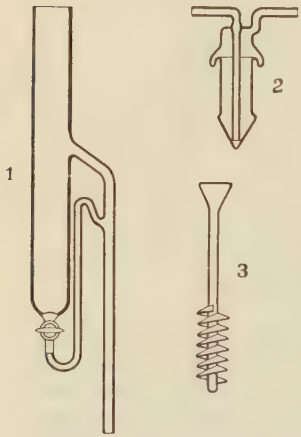


Abb. 4. Perforationsapparat nach PRITZKER und JUNGKUNZ. *1* Perforator, *2* Kühler, *3* Spiraleinsatz.

Einen Perforationsapparat zur Extraktion von wäßrigen Lösungen (etwa 100 ml) beschreiben J. PRITZKER und R. JUNGKUNZ[2]. Mit dem in Abb. 4 skizzierten Apparat[3] können sowohl spez. leichte als auch spez. schwere Extraktionsmittel angewandt werden. Der Hauptbestandteil ist der Perforator *1* mit

[1] Vgl. u. a. diese Z. **137**, 217, 298 (1953); **138**, 55ff. (1953).

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 229—232 (1953).

[3] Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich und München, Labor.-Bedarf.

zwei Abläufen, von denen der untere für schwere, der obere für leichte Flüssigkeiten bestimmt ist. Die gemeinsame Ablaufröhre ist mit Schliff mit dem Vorlagekölbchen verbunden. Am oberen offenen Ende des Extraktionsgefäßes kann der abnehmbare Kühler *2* aufgesetzt werden. Für spez. leichte Extraktionsflüssigkeiten kommt noch ein besonderer Spiraleinsatz *3* hinzu. Durch dessen oben trichterförmige Erweiterung und das zentrale nach unten geführte Röhrchen wird der zutropfende Äther usw. erst bis zum Boden geleitet, tritt dort aus dem Mittelröhrchen aus, um dann an Spiralrippen am Extraktionsgut vorbei nach oben zu steigen und durch den oberen Ablauf abzufließen. Nachdem man etwa 100 ml der zu behandelnden Untersuchungslösung und soviel Extraktionsmittel eingefüllt hat, daß es bei weiterem Zutropfen durch die jeweiligen Abläufe in die Vorlage abzufließen beginnt, — bei Äther gibt man außerdem noch jeweils 50 ml in die Vorlage — kann nach Aufsetzen des Kühlers die eigentliche Perforation beginnen, wozu man zweckmäßig auf einer Heizplatte elektrisch oder auf dem Sandbad mittels freier Flamme erhitzt. 100 ml können so in 2—3 Std perforiert werden. H. Zellner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. Friedrich Sierp: *Die gewerblichen und industriellen Abwässer. Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung.* XII, 555 Seiten mit 174 Abbildungen. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953. Preis geb. DM 49,50.

In einer Zeit, in der in jeder Weise versucht wird, die zunehmende Verschmutzung des Bodens, der Bäche, Flüsse und Seen durch Abwässer einzuschränken, um die Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser sicher zu stellen, beansprucht dieses Buch eines anerkannten Fachmannes ein besonderes Interesse. Seinen Ausführungen wird daher besondere Beachtung zukommen und sie sollten weiteste Verbreitung finden. Zunächst wird die Einwirkung gewerblicher und industrieller Abwässer auf die städtische Kanalisation, dann auf den Vorfluter geschildert. Nach einer kurzen Erörterung der Vorarbeiten für Kläranlagen werden dann die verschiedenen Abwasserarten hinsichtlich Art, Verwertung und Reinigung besprochen. Und zwar werden zunächst Abwässer mit vorwiegend organischer Verschmutzung wie die von Schlachthöfen, Fischmehlfabriken, Mälzereien und Brauereien, Molkereien usw., sodann die mit vorwiegend anorganischer Verschmutzung erörtert. Eine Fülle von Maßnahmen ist in diesen Abschnitten überaus übersichtlich zusammengestellt. Zahlreiche Literaturhinweise ermöglichen die Heranziehung der Originalliteratur. Die Ausstattung ist vorzüglich. A. Gehring.

Der Nachweis kleiner Mengen Cadmium in Metallguß gelingt nach Christane Gandron und E. Jaudon[1], indem man zunächst bei einem angelegten Potential von 500 mV Blei und Kupfer an einer Quecksilberkathode elektrolytisch abscheidet und entfernt. Das vermutete Cadmium scheidet sich ab, wenn man die Elektrolyse bei 720 mV fortsetzt. Das Quecksilber wird nach der Elektrolyse im Vakuum verdampft, der Rückstand spektrographisch auf Cadmium geprüft. H. Zellner.

Das Verfahren der Aluminiumbestimmung in Kupferlegierungen nach J. Kinnunen und B. Merikanto[2] versagt bei der Untersuchung von *Aluminiummessing* oder *Aluminiumbronze*. Wie die gleichen Verfasser[3] angeben, wird die Methode aber

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 1166—1167 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1690 (1951); vgl. diese Z. **137**, 386 (1952/53).

[3] Chemist-Analyst **42**, 16—17 (1953). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori, Finnland.

brauchbar, wenn man das Kupfer zunächst mit Zink abscheidet. — *Ausführung.* Man löst in einem 250 ml-Becher 0,5—1,0 g Probe mit 5 ml Salzsäure und etwas 30%igem phosphatfreiem Wasserstoffperoxyd auf. Durch konzentrierte Ammoniaklösung erzeugt man einen Niederschlag, den man mit 50%iger Essigsäure mit 6 ml Überschuß wieder löst. Dann fügt man grobe Zinkdrehspäne zu, bis sich Kupfer vollständig darauf niedergeschlagen hat, filtriert die farblos gewordene Lösung und wäscht durch Dekantation. Das etwa 50—70 ml betragende Filtrat versetzt man mit 5 ml 10%iger Natriumsalicylatlösung und sättigt mit Natriumchlorid. Weiterhin gibt man noch 50 ml Cellosolve und, falls kein Eisen zugegen ist, 0,5 mg Eisenchlorid zu. Man titriert dann die Lösung mit 0,6 m Natriumfluoridlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung. 1 ml der Standardfluoridlösung soll 2,697 mg Aluminium entsprechen. Ist Eisen ein ursprünglicher Bestandteil der Legierung, so korrigiert man für 1 mg festgestelltes Eisen 0,48 mg Aluminium. Beim Vorliegen größerer Eisenmengen löst man den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag in konzentrierter Essigsäure und gibt dann 5 ml Eisessig im Überschuß zu. Nach Fällen des Kupfers mit Zink und Filtrieren folgt ein Zusatz von weiteren 20 ml Eisessig, worauf man wie oben fertigbehandelt. H. Zellner.

Die photometrische Bestimmung von Antimon in metallischem Blei nach der *Rhodamin B-Methode*[1] überprüfte C. L. Luke[2]. Demnach muß der größte Teil von Blei zuerst als Sulfat abgetrennt werden. Der Niederschlag hält praktisch kein Antimon zurück. Vor der Rhodaminreaktion muß bei der Behandlung mit Schwefelsäure etwa entstandenes 5wertiges Antimon mit Sulfit reduziert werden, um zu niedrige Ergebnisse zu vermeiden. Nach der folgenden Oxydation mit Cer(IV)-sulfat soll Rhodamin möglichst schnell zugegeben werden, da Antimon sonst in einen weniger reaktionsfähigen Zustand übergeht. Der Rhodaminüberschuß zerstört auch das überschüssige Oxydationsmittel. Milligramm-Mengen von Blei, sowie je 100 μg Se, Te, Bi, Cu, Zn, Fe, Ni, Sn und As stören nicht, dagegen geben Au und Tl dieselbe Farbreaktion wie Sb. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,25—1,00 g der Probe in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben in der Wärme mit 6 ml Schwefelsäure und 5 g zugefügtem Kaliumhydrogensulfat. Man kocht dann auf 5 ml ein, kühlt, gibt 25 ml Wasser und 5 ml Salzsäure zu und erhitzt, bis jeder schwarze Rückstand gelöst ist. In der Kälte wird dann von Bleisulfat abfiltriert und 1—2mal mit Schwefelsäure (1:99) gewaschen. Ohne Rücksicht auf etwa vorhandene $PbSO_4$-Trübung versetzt man mit einigen Kriställchen Siliciumcarbid (Siedesteinchen), 10 ml Salzsäure und 5 ml 6%iger schwefliger Säure, verdünnt auf 60 ml und kocht auf etwa 40 ml ein. Spuren von kolloidem Se oder Te die u. U. auftreten, werden vernachlässigt. Man verdünnt die wieder abgekühlte Lösung in einem 150 ml-Scheidetrichter wieder auf 60 ml, gibt nun schnell 1 ml Cersulfatlösung (0,5 g $H_4Ce[SO_4]_4$ in 100 ml 3%iger Schwefelsäure) und 3 ml 0,2%ige wäßrige Rhodamin B-Lösung zu, mischt, läßt 15 ml Benzol zufließen und schüttelt 1 min tüchtig. Nach vollständiger Phasentrennung zieht man die wäßrige Schicht ab, die verworfen wird. Die Benzollösung wird durch einen dichten Glaswollepfropfen in eine trockene 2 cm-Küvette filtriert. Man photometriert dann bei 565 mμ gegen Benzol als Vergleichsflüssigkeit. Eine Eichkurve stellt man in gleicher Weise mit 0—16 ml Antimonlösung (1 μg Sb/ml) her. — Wenn die zu untersuchende Probe mehr als 100 μg Sb enthält, wird die Extraktion mit Benzol wiederholt. H. Zellner.

Eine Tüpfelprobe zur schnellen Unterscheidung zwischen Monel-Metall und Nickel-Silberlegierung beschreibt C. Goldberg[3]. Sie beruht auf der Farbdifferenz

[1] Maren, T. H.: Analyt. Chemistry **19**, 487 (1947).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 674 (1953). Bell Telephone Lab., Inc., Murray Hill, N. J.

[3] Chemist-Analyst **42**, 35 (1953). New England Smelting Works, Inc., West Springfield, Massachusetts (USA).

bei der Reaktion mit Dimethylglyoxim auf die beiden Legierungen. — 0,10 ± 0,01 g der zu untersuchenden Legierung in einem 500 ml-Meßkolben versetzt man mit 10 ml Salpetersäure (1:1), erwärmt zur völligen Lösung und verdünnt zur Marke. Einen Tropfen davon setzt man auf eine weiße Tüpfelplatte, gibt dazu einen Tropfen Ammoniak und einen Tropfen einer 3%igen wäßrigen Lösung von Natriumdimethylglyoximat. Nickel-Silber gibt innerhalb 5 min eine blaßbraune Färbung ohne Niederschlag. Monelmetall ist deutlich zu erkennen durch hellrote Färbung und unmittelbar darauf entstehenden Niederschlag. Andere Elemente stören bei der Behandlung mit Ammoniak bei der angegebenen Verdünnung nicht. H. Zellner.

Für die Silicatanalyse geben R. B. Corey und M. L. Jackson[1] ein Halbmikroverfahren an, bei welchem in insgesamt 2 Einwaagen zu 0,1 g Probe 8 Elemente (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K, Na) rasch bestimmt werden können. Die eine Einwaage erhitzt man mit 0,5 ml Perchlorsäure, 1 ml Schwefelsäure (1:1) und 5 ml Flußsäure (bei Anwesenheit von mehr als 1% Titan ohne Schwefelsäurezusatz), verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in Salzsäure auf und bestimmt in einem Teil der erhaltenen Lösung *Kalium und Natrium flammenphotometrisch*, in einem weiteren aliquoten Teil *Calcium komplexometrisch* mit Murexid als Indicator und in einem dritten Teil *Eisen und Titan* colorimetrisch mit *Tiron*. — Die zweite 0,1 g-Einwaage der Probe schließt man mit Na_2CO_3 auf, erhitzt die Schmelze mit Perchlorsäure bis zum Rauchen, verdünnt mit Wasser und Salzsäure und zentrifugiert. Die überstehende Lösung dient zur Aluminiumbestimmung. Der Kieselsäurerückstand wird im Nickel- oder Platinbecher in Natronlauge gelöst. In aliquoten Teilen der Lösung bestimmt man die *Kieselsäure* nach dem Ansäuern mit Salzsäure in Form des *Molybdatkomplexes* colorimetrisch. Zur *Aluminiumbestimmung* fällt man zunächst die Metallhydroxyde (Fe, Al und Ti) mit Ammoniak, filtriert, löst den Niederschlag in Salzsäure und bestimmt dann Aluminium nach dem *Aluminonverfahren*. Ein aliquoter Teil des Filtrates von den Metallhydroxyden dient zur *komplexometrischen Bestimmung von Calcium + Magnesium* mit Eriochromschwarz T als Indicator. — Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Vorschrift für die Durchführung des vorstehenden Analysenverfahrens, dessen einzelne Bestimmungsmethoden bekannt sind. H. Zellner.

Zur Untersuchung der lothringischen Eisenerze auf die in kleineren Mengen vorhandenen Bestandteile empfehlen J. Aubry, G. Turpin und G. Laplace[2] zweckmäßige, meist colorimetrische Bestimmungsverfahren. Die Angaben beziehen sich auf die Bestimmung von Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Zn sowie auf die meist an Apatit gebundenen Halogene Cl, J und F. Die Gehalte schwanken zwischen 1 g und 550 g je Tonne. — *Bestimmungsverfahren.* 1. *Chrom.* Man schmelzt wie üblich mit Natriumperoxyd, zieht die Schmelze mit Wasser aus, reduziert Manganat im Filtrat durch Erhitzen mit Alkoholzusatz und entfernt Vanadin durch Ausschütteln der auf p_H 4 gebrachten Lösung mit Chloroform und Oxin. In der verbleibenden Lösung oxydiert man Chrom mit Persulfat in Gegenwart von Silber-Ionen wieder auf, zerstört etwa entstandene Permanganatspuren mit Natriumazid, verkocht den Persulfatüberschuß, versetzt mit *Diphenylcarbazidlösung* und mißt die Violettfärbung. — 2. *Nickel.* Nach Zugabe von Ammoniumcitrat zur Maskierung von Fe^{III}, Al und Co schüttelt man Nickel und Kupfer bei etwa p_H 8 nach Zusatz von Dimethylglyoxim mit Chloroform aus. Aus der organischen Schicht wird Kupfer durch Schütteln mit Ammoniaklösung abgetrennt, dann überführt man Nickel durch Ausschütteln mit Salzsäure 1:1 in die wäßrige Schicht und bestimmt es hier nach Zusatz von *Brom-*

[1] Analyt. Chemistry **25**, 624—628 (1953). Univ. Madison, Wisc. (USA).
[2] Rev. Métallurgie **49**, 737—740 (1952). Inst. de rech. Sidérurgie (IRSID).

wasser mit Dimethylglyoxim spektrophotometrisch[1]. — 3. *Kobalt.* Der größte Teil des Eisens wird aus der salzsauren Lösung mit Äther ausgeschüttelt, sodann wird Kobalt als Ammoniumrhodanidkomplex mit Amylalkohol-Äther extrahiert. Aus der organischen Schicht wird Co durch Schütteln mit Ammoniaklösung in die wäßrige Schicht zurückgeführt und hier nach Zerstören des Rhodanids durch Eindampfen mit Salpetersäure mit *Nitroso-R-Salz* bestimmt[2]. — 4. *Kupfer.* Nach Ausziehen des Eisens mit Amylacetat aus der salzsauren Lösung überführt man Kupfer bei p_H 9 (Ammoniumcitratlösung) mit *Diäthyldithiocarbaminat* in Tetrachlorkohlenstoff und mißt die Farbintensität der erhaltenen Lösung[3]. Für eine leichte Störung durch Ni und Co wird eine entsprechende Korrektur angebracht. — 5. *Zink und Blei.* Man schüttelt bei p_H 9 (Ammoniumcitratlösung) mit *Dithizonlösung* in Tetrachlorkohlenstoff aus[4]. Bei Behandlung mit 0,02 n Säure gehen nur Pb und Zn in die wäßrige Schicht über. Aus dieser läßt sich nach Zugabe von Alkalicyanid nur das Blei, nach Zugabe von Thiosulfat (p_H 5) nur das Zink wieder mit Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln. Beide werden auf diese Art getrennt bestimmt. Man kann Pb und Zn auch polarographisch bestimmen; die Zinkbestimmung erfolgt in Rhodanidlösung, die Bleibestimmung in Ammoniumacetatlösung. — 6. *Fluor* wird wie üblich durch Destillation im Wasserdampfstrom aus Schwefelsäure-Perchlorsäurelösung isoliert. Die Bestimmung im Destillat erfolgt colorimetrisch nach dem Verfahren mit *Zirkonium-Alizarinsulfonat*[5]. — 7. *Chlor.* Das in heißem Wasser lösliche Chlor wird direkt nach Volhard bestimmt. Die Bestimmung des Gesamtchlors erfolgt in einem $NaKCO_3$-Aufschluß des Minerals. Das in Form von Apatit gebundene Chlor findet man durch Erhitzen des Minerals mit CaF_2 auf 800° C und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. — 8. *Jod* wird in eine mit Bromwasser beschickte Vorlage zunächst aus konzentriert salzsaurer, schließlich aus konzentriert schwefelsaurer Lösung überdestilliert. Nach Vertreiben des Broms durch Kochen versetzt man die neutralisierte Lösung zur Bindung des Eisens mit NH_4HF_2, fügt KJ zu und titriert mit Thiosulfatlösung[6]. H. Zellner.

Zur Bestimmung von aktivem Mangan in Mangelböden haben M. Coppenet und J. Calvez[7] die bestehenden Methoden[8] vereinfacht und etwas abgeändert. Von den bisher vorgeschlagenen Methoden der Herstellung des Bodenauszugs 1. mit dest. Wasser, 2. mit neutraler n-Ammoniumacetatlösung und 3. mit Ammoniumacetatlösung, die einen Gehalt von 0,2% Hydrochinon besitzt, wurde für die Praxis die erste als ziemlich unwesentlich weggelassen. Das nach der 2. und 3. Methode erfaßte leicht reduzierbare Mangan ist identisch mit dem durch die Pflanze assimilierbaren Mangan. — *Arbeitsweisen. 1. Austauschmangan.* Man behandelt 25 g lufttrockenen auf Mangan-Mangelerscheinungen zu prüfenden Boden mit 250 ml n Ammonium-

[1] Ovenston, T. C. J., u. C. A. Parker: Anal. chim. Acta **4**, 142 (1950); vgl. diese Z. **134**, 52 (1951/52).

[2] Young, R. S., u. Mitarb.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 474 (1946); vgl. diese Z. **128**, 348 (1948).

[3] Ovenston, T. C. J., u. C. A. Parker: Anal. chim. Acta **4**, 135 (1950); vgl. diese Z. **134**, 204 (1951/52).

[4] Wichmann, H. J.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 66 (1939).

[5] Vgl. z. B. diese Z. **137**, 139 (1952/53).

[6] Kahane, E., u. H. Rasch: Bull. Soc. Chem. biol. (Paris) **32**, 147 (1950); vgl. diese Z. **132**, 136 (1951).

[7] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, **3**, 351—358 (1952). Stat. agronom. de Quimper.

[8] Coppenet, M., u. S. Voix: Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, **1**, 119 (1950); Sherman, G. D., J. S. Hargue and W. S. Hodgkiss: Soil Sci. **54** (4), 253 (1942).

acetatlösung bei p_H 7 30 min lang in einem Schüttelapparat, filtriert dann durch einen BÜCHNER-Trichter und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockene. Mit heißem Wasser spült man in einen Porzellantiegel von 55 mm ∅ und verdampft wieder auf einem Sandbad zur Trockene. Nach Zusatz von ein paar Tropfen konzentrierter Salpetersäure verglüht man und zieht den Rückstand dreimal mit 0,5—0,6 ml konzentrierter Salpetersäure und ein wenig kochend heißem Wasser in ein Röhrchen mit der Marke 10 ml aus. Die Lösung oxydiert man sodann nach Zusatz von fünf Tropfen 85%iger Phosphorsäure und 60 mg Natriumperjodat auf dem Wasserbad und mißt die entstandene Färbung in bekannter Weise. Auf dem Filter gebliebene Reste von Mangan behandelt man nach Verglühen des Filters im Platintiegel mit 5 Tr. Flußsäure + 2 Tr. Schwefelsäure und nimmt zur Messung mit H_2SO_4 auf. — 2. *Leicht reduzierbares Mangan.* Man behandelt die Bodenprobe mindestens 1 Std lang mit 50 ml 0,2% Hydrochinon enthaltender Ammoniumacetatlösung, verdampft den Auszug auf dem Wasserbad zur Trockene, nimmt zur Zerstörung von organischer Substanz mit 10 ml Königswasser auf und verdampft wieder auf einem Sandbad zur Trockene. Nach dem Überspülen mit heißem Wasser in einen Tiegel, Eindampfen und nochmaligem Glühen des mit ein wenig Salpetersäure befeuchteten Rückstands filtriert man den mit 1,5 ml Salpetersäure und ungefähr 20 ml Wasser aufgenommenen Tiegelinhalt in einen 100 ml-ERLENMEYER. Das benützte Filter, das noch eine merkliche Menge Mangan enthält, behandelt man mit Flußsäure und bringt den Rückstand in gleicher Weise wie zuvor in Lösung; man vereinigt diese mit dem Hauptfiltrat. Nach Zusatz von 1,3 ml Phosphorsäure und 300 mg Natriumperjodat kocht man ungefähr 15 min, bringt dann die gefärbte Lösung auf 50 ml und photometriert. Man vergewissere sich, daß kein manganhaltiger Filterrückstand nach der zweiten Operation mehr zurückbleibt. H. ZELLNER.

Über Analysenverfahren zur Bestimmung des Diamant-Gehaltes von Instrumenten und Materialien, die in der Industrie Verwendung finden (Sägen, Bohrern, Schleifsteinen, Polierpulver usw.), berichten R. S. YOUNG, H. R. SIMPSON und D. A. BENFIELD[1] ausführlich. Da sehr verschiedene Materialien als Matrix für industrielle Diamanten oder als Träger von Diamantschleifpulvern gebraucht werden, ist die Isolierung und Bestimmung von Diamant häufig eine sehr schwierige Aufgabe. Grundsätzlich verfährt man stets so, daß alle Begleitmaterialien in Lösung gebracht werden. Das zurückbleibende Diamantpulver wird nach dem Filtrieren oder Zentrifugieren (das Letzte besonders bei sehr feinem Pulver zu empfehlen) gewaschen, dann getrocknet und gewogen. Carbide (Wolfram-, Silicium-, Borcarbid) schließt man durch Behandeln mit Flußsäure-Salpetersäure, oder auch durch Schmelzen mit Na_2O_2 (sehr feines Diamantpulver kann dabei aber bereits angegriffen werden), $NaHSO_4$ oder KOH auf. Keramische Materialien werden mit Mineralsäuren unter Flußsäurezusatz oder auch durch $NaHSO_4$-Schmelze in Lösung gebracht. Metalle lassen sich stets mit Säuren, eventuell unter Nachbehandlung mit Ammoniak lösen. Aus Polierpasten entfernt man die organischen Bestandteile durch Extraktion mit Aceton, Benzol, CCl_4 usw. Kunststoffe werden mit HNO_3-$KClO_3$ ‚Königswasser, Abrauchen mit Schwefelsäure, Nachbehandeln mit Flußsäure usw. entfernt. Für Abfallprodukte unbekannter Zusammensetzung ist mitunter aufeinanderfolgende Anwendung der verschiedenen Verfahren notwendig.
H. ZELLNER.

Für den direkten Nachweis von Borsäure, die zum Imprägnieren von Holz zwecks Verhinderung von Käferbefall Anwendung findet, empfiehlt M. J. MCMULLEN[2], die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 510—516 (1952). Diamond Res. Lab. Johannesburg (Südafrika).

[2] Analyst (London) **78**, 442—443 (1953). Forestry Commission, New South Wales, Sydney (Australien).

von F. Michel[1] angegebene Modifikation der Curcuminreaktion, bei welcher Salicylsäure zur Erhöhung der Empfindlichkeit zugesetzt wird. Man kann damit Mengen von 0,1%, 0,2% und 0,8% Borsäure im Holz sicher voneinander unterscheiden. — Auf die geglättete Oberfläche des zu prüfenden Holzmusters gibt man 2 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Lösung von Curcumin und läßt sie in ein paar Minuten eintrocknen; bei sehr feuchtem Holz kann man das Trocknen durch Wegbrennen des Alkohols mittels eines Streichholzes beschleunigen. Man gibt sodann auf dieselbe Stelle 2 Tropfen einer mit Salicylsäure gesättigten Lösung von 80 ml 95%igem Alkohol und 20 ml 30%iger Salzsäure. Nach ihrem Eintrocknen entsteht innerhalb 2—5 min ein Fleck, der bei weniger als 0,1% Borsäuregehalt schwach rotbraun, bei 0,2% hellrot und bei 0,8 % Borsäuregehalt dunkel kastanienbraun gefärbt ist. Zusatz von Alkali bewirkt grünlichschwarze Färbung, mit Säure kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Der Nachweis kann als spezifisch für Borsäure angesehen werden, da die bekannten Störelemente (Fe^{III}, Mo, Ti, Nb, Ta, Zr) im Holz entweder gar nicht oder nur in sehr kleiner Menge vorkommen. H. Zellner.

Die colorimetrische Bestimmung von Nitrat mit 3,4-Xylenol in Pflanzenmaterial gibt nach G. B. Jones und R. E. Underdown[2] gute Resultate, wenn man das Nitrat-Ion zunächst mit Hilfe eines *Anionenaustauschers* (*Amberlite IR-4 B*) von den störenden organischen Substanzen trennt und die ebenfalls störenden Chlor-Ionen im Eluat durch Fällung mit Silbersulfat entfernt. — Man schüttelt 0,2—0,5 g getrocknetes Pflanzenmaterial mit 50 ml 1%iger Phosphorsäure und läßt 40 ml mit der Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 2 sec durch die 15 cm hohe Säule laufen, welche den Austauscher in der Hydroxydform (mit 4%iger NaOH-Lösung behandelt) enthält. Nach dem Auswaschen der organischen Stoffe mit Wasser eluiert man mit 4%iger NaOH-Lösung, wäscht mit Wasser nach und füllt das Eluat auf 100 ml auf. 15 ml der Lösung mit nicht mehr als 150 μg Nitratstickstoff werden zur Entfernung der Chlor-Ionen tropfenweise mit Silbersulfat versetzt bis gelbes Silberphosphat ausfällt. Die Lösung wird sodann unter Eiskühlung mit 50 ml 83%iger Schwefelsäure vermischt. Die Nitrierung von etwa 1 ml zugefügtem 3,4-Xylenol erfolgt bei 25° C im geschlossenen Gefäß in etwa 25 min. Das gebildete Nitroxylenol wird in eine Vorlage von 2 ml 4%iger Natronlauge destilliert, das Destillat aufgefüllt, filtriert und bei 430 mμ im Spektrophotometer gemessen. Die Abweichungen der Parallelbestimmungen vom Mittelwert betragen 0,5—1,0% und sind bei verschiedenen Pflanzen unterschiedlich. Die Bestimmung dauert 110 min und ist für Serienuntersuchungen geeignet. W. Grütz.

Zur Bestimmung kleiner Wassergehalte in Äther behandeln J. Aubry und G. Monnier[3] die Probe mit einer gesättigten Lösung von Lithiumbromid in wasserfreiem Äther. Es bildet sich das in Äther unlösliche Hydrat $LiBr \cdot H_2O$, das nach Isolierung und Titration des Brom-Ions ein genaues Maß für das nun gebundene Wasser ergibt. Auf die gleiche Art lassen sich auch die *Wassergehalte von Petroläther, Paraffinöl, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff* feststellen. Auch der Wassergehalt von festen Stoffen kann so nach Ausziehen mit Xylol oder direkt mit der Äther-Lithiumbromidlösung bestimmt werden, allerdings wird dabei auch Kristallwasser, falls vorhanden, miterfaßt. Wassermengen von 50—100 mg können mit einer Genauigkeit von 1% ermittelt werden, sogar etwa 10 mg Wasser sind noch genügend genau zu bestimmen. — *Ausführung.* Die Vorratslösung von gesättigtem Lithiumbromid in wasserfreiem Äther (Löslichkeit 50 g/l) kann über eine Glasfritte unter Druck eines feuchtigkeitsfreien Schutzgases der Bürette zu-

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **29**, 63 (1941).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 806—808 (1953). Univ. Adelaide, Süd-Australien.
[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 1037—1038 (1952).

geführt werden. Die zu untersuchende, mit genügend Äther versetzte Lösung befindet sich in einem Kolben, der durch Schliff mit der Bürette verbunden ist und in dessen oberem Teil außerdem eine Glasfritte eingeschmolzen ist, welche das Filtrieren und Waschen des Niederschlages unter Druck trockenen Gases mit Ausschluß atmosphärischer Feuchtigkeit gestattet. Die Lithiumlösung wird tropfenweise unter magnetischem Rühren zugesetzt, bis keine weitere Ausfällung mehr erfolgt, dann filtriert man den Niederschlag unter dem Druck trockener Luft ab, wäscht mit wasserfreiem Äther, nimmt mit Wasser auf und titriert den Bromgehalt mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, wobei 1 ml 1,8 mg H_2O entspricht. Wenn Wasser in anderen Lösungsmitteln als Äther zu bestimmen ist, ist es unerläßlich, zunächst unter Rühren so viel Äther zuzugeben, daß ein vollständig homogenes ternäres Gemisch Wasser-Äther-Lösungsmittel entsteht. H. Zellner.

Zur Oxalsäurebestimmung in Pflanzen verestern E. Lehmann und W. Grütz[1] die Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure mit Methanol, destillieren den Ester quantitativ in eine Vorlage mit methanolischem Natriumhydroxyd, wo er zu Natriumoxalat verseift wird. Nach Abdestillieren des Methanols wird das gebildete Natriumoxalat in essigsaurer Lösung mit Calciumacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wird filtriert und nach Lösung in Schwefelsäure mit Permanganat titriert. Durch die Veresterung und Destillation des Oxalsäureesters wird erreicht, daß störende organische Bestandteile von der Oxalsäure getrennt werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,3%. — Veresterung, Destillation und Verseifung können in einem Arbeitsgang in einer Umlaufdestillationsapparatur durchgeführt werden, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. W. Grütz.

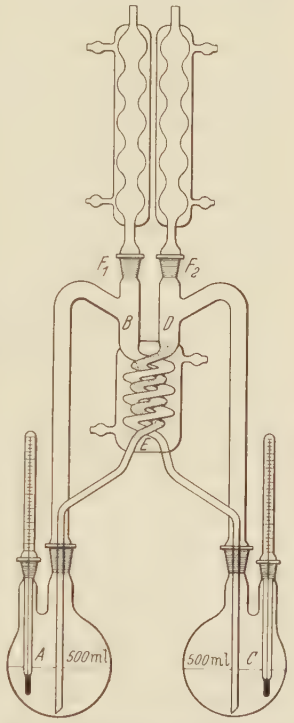


Abb. 1. Destillationsapparatur nach Lehmann und Grütz.

Zur Prüfung der Identität von Ölproben, die auf Wasser von Schiffahrtswegen gesammelt wurden, mit solchen aus den Tanks der diese Wege befahrenden Schiffe empfiehlt M. Herd[2] ein Verfahren, das im wesentlichen wie folgt ausgeführt wird. Man läßt je 1—5 Tropfen der zu prüfenden Öle in 50 ml-Zylindern mit je 50 ml Äther unter zeitweiligem Schütteln mehrere Stunden oder über Nacht verschlossen stehen und bringt die Lösungen dann auf die gleiche Farbstärke, die etwa der von 0,06 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entsprechen soll. Je 50 ml Lösung bringt man dann in zwei gleiche Flaschen (15 cm Höhe, 3 cm Halsöffnung), hängt in jede einen Filterpapierstreifen von 30 cm Länge und 2 cm Breite, 2 mm vom Boden der Flasche entfernt, ein, läßt über Nacht stehen, trocknet dann die Streifen an der Luft und vergleicht sie im

[1] Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde **61**, 77—86 (1953). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg.

[2] Analyst (London) **78**, 383—384 (1953). Corp. Chemist's and City Analyst's Dep., Glasgow (England).

UV-Licht. Öl derselben Herkunft zeigt dieselben Merkmale im Fluorescenzlicht nach Stärke, Breite und Lage der einzelnen Banden. Die Identifizierung ist auf diese Art einwandfrei möglich. H. Zellner.

Zur Bestimmung von 2,3-Dihydropyran eignet sich nach R. L. McCullough und K. G. Stone[1] die Bestimmung durch Bromieren in schwach salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Quecksilber(II)-chlorid als Bromierungskatalysator. Das Dihydropropan wird in Benzol gelöst. Andere Lösungsmittel geben ungleichmäßige Werte. Gegenüber der Oximierungsmethode gibt das neue Verfahren etwas niedrige Werte. — *Verfahren.* Von der auf 2,3-Dihydropyran zu prüfenden Probe wägt man ungefähr 1,5 g in einer Ampulle ab, zerbricht diese unter Benzol in einem 250 ml-Meßkolben und füllt die Lösung mit Benzol zur Marke auf. Man pipettiert nun einen 25 ml-Anteil der Lösung in einen 250 ml-Jodierungskolben, kühlt in Eis-Kochsalzmischung ab und fügt 20 ml 0,2 m Quecksilberchloridlösung, 4 ml 6 n Salzsäure und einen 100%igen Überschuß von 0,25 n Kaliumbromatbromidlösung zu, die jodometrisch gegen Thiosulfatlösung eingestellt wurde. Dann spannt man den zugestopften Kolben für 5 min in einen Schüttelapparat ein. Nach Zugabe von 10 ml 20%iger Jodkaliumlösung titriert man unter ständigem Schütteln mit 0,1 n Thiosulfatlösung bis zum Stärkeendpunkt. Die verbrauchten Milliäquivalente Bromat, multipliziert mit 0,04206, ergeben g 2,3-Dihydropyran. H. Zellner.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Rückstände hochchlorierter Insecticide* bestimmen E. J. Agazzi, E. D. Peters und F. R. Brooks[2] mit Hilfe des Gesamtchlors. Hierfür wurden von ihnen zwei Verbrennungsverfahren entwickelt, eine Methode mit horizontalem Quarz-Verbrennungsrohr und eine Lampenmethode. Die Semimikro-Quarzrohrapparatur ist aus einer früher beschriebenen[3] bewährten Makroapparatur hervorgegangen. Die angesaugte Luft (Makromethode) bzw. Stickstoff und Sauerstoff (Mikromethode) müssen durch Überleiten über heißes CuO und anschließend über alkalische Mittel gereinigt werden. Gummiverbindungen sind soweit wie möglich zu vermeiden. Bei Aldrin (58,3% Chlor) und Dieldrin (56,1% Chlor) ergeben beide Methoden einen ungefähren Fehler von $\pm 4\ \mu g$ Insecticid und einen durchschnittlichen Blindwert von $2\ \mu g$. Störungen sind bei diesen Quarzrohrverfahren vor allem durch anorganische Chloride zu erwarten, die unter Umständen im Quarzrohr festgehalten werden und die nachfolgenden Analysen fälschen können. Material, das anorganisches Chlor enthält, z. B. tierisches Fettgewebe, kann auch ohne vorherige Trennung des anorganischen und des organischen Chlors in einer Lampenapparatur verbrannt werden, die aus derjenigen zur Bestimmung von Schwefel in Mineralöl[4] entwickelt wurde. Man benutzt gedrehte Glasfaserdochte von 1 mm Durchmesser und 45 mm Länge; ihre optimale Länge hängt von der Viscosität und Flüchtigkeit der Probe ab. Die Probe soll 0,01—4 mg Chlor liefern. Im Blindversuch verbrennt man 0,5 g chlorfreies Hexadecan. Bei Proben, die sich durch die Flammenhitze nicht verflüssigen oder die nicht rauchlos verbrennen, versagt das Verfahren. Vorteilhaft ist, daß man zahlreiche Analysen schneller bewältigen kann, wenn man eine Reihe von Lampen am gleichen, entsprechend verzweigten Luftstrom brennen läßt. Beleganalysen mit Aldrin in Fett unter Zusatz

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1206 (1952). Kedzie Chem. Lab., Michigan State Coll., East Lansing, Mich. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 237 –240 (1953). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[3] Peters, E. D., G. C. Rounds und E. J. Agazzi: Analyt. Chemistry **24**, 710 (1952); vgl. diese Z. **138**, 286 (1953).

[4] Amer. Soc. Testing Materials, Standards on Petroleum Products and Lubricants, Designation D-2, S. 21 (1951).

von Natriumchlorid ergeben nach Abzug des Blindwertes von 22 Teilen auf 1 Million Teile Probe gute Werte im Bereich von 4—440 Teilen je Million. — Die in Alkali absorbierten Chlor-Ionen werden bei allen vorstehenden Verfahren in besonders klein gehaltenen Apparaturen *amperometrisch* mit 0,001 n Silbernitratlösung an der rotierenden Platinelektrode titriert. Bei höchstens 1,5 ml Lösung, die mit 3 Tropfen konz. Salpetersäure, 3 ml Aceton und 2 Tropfen 1%iger Gelatinelösung zu versetzen ist, beträgt die Empfindlichkeit der Titration etwa 1 μg Chlor, höchsten 200 μg Chlorid lassen sich so bestimmen. Für größere Mengen kann stärkere Silberlösung oder die Methode von H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks[1] genommen werden.

Das Fungicid Dichlorbernsteinsäuredimethylester (DMDCS) wird zur Imprägnierung von Lebensmittel-(Käse-)verpackungen verwendet. Für seine analytische Erfassung und Bestimmung auch in Lebensmitteln beschreiben L. L. Ramsey und W. J. Patterson[2] ein Verfahren, das auf dem Abbau zu Brenztraubensäure und deren colorimetrischer Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach T. E. Friedemann und G. E. Haugen[3] beruht. Die Empfindlichkeit beträgt 1 mg je kg Substrat. Im Bereich von 1—20 mg/kg wurden 70—92% DMDCS wiedergefunden. - Dem zerkleinerten Analysengut wird der Wirkstoff mit Petroläther entzogen. Man schüttelt den auf etwa 65 ml eingeengten Extrakt 3mal mit je 15 ml Acetonitril aus, versetzt dieses mit 2 ml 10,7 $\pm$ 0,3 n Kalilauge und entfernt das Nitril im Vakuum unter Erhitzen des Gefäßes im Wasserbad auf 50 bis höchstens 55° C. Sofort danach überführt man die alkalische Lösung mit einer kleinen Pipette in einen kalibrierten 10 ml-Zylinder mit Schliffstopfen, bringt mit dem Spülwasser auf 7 ml, stellt den geöffneten Zylinder für 1 Std in ein siedendes Wasserbad, kühlt ab und gibt konz. Salzsäure mit 0,1—0,15 ml Überschuß über den Neutralpunkt zu. Nun wird auf 10 ml aufgefüllt, die Brenztraubensäure nach Friedemann und Haugen bestimmt.

Allethrolon (2-Allyl-4-oxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on), ein Zwischenprodukt der Allethrinsynthese, bestimmt St. K. Freeman[4] spektrophotometrisch durch Messung der Extinktion 0,01%iger äthylalkoholischer Lösungen bei 231 mμ (Spaltbreite 1,4 mm). Der durchschnittliche Fehler der Einzelmessung beträgt 0,25%.

Kleine Mengen (0,5—2 mg) von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) nebeneinander und auch neben anderen Herbiciden und technischen Verunreinigungen bestimmen N. Gordon und M. Beroza[5] spektrophotometrisch nach vorangegangener chromatographischer Trennung mit einer Genauigkeit von 5%. Die Extinktionen bei 284 mμ (2,4-D) und bei 289 mμ (2,4,5-T) gehorchen dem Beerschen Gesetz zwischen 0 und 180 μg je Milliliter. Die Methode eignet sich zur Bestimmung der beiden Säuren in biologischem Material (z. B. Alfalfaheu) und in Insecticiden, in denen sie als pflanzenschädigende gefährliche Verunreinigungen zu betrachten sind. Die technischen Ausgangsprodukte der beiden Herbicide stören bei der Methode nicht. Von 12 anderen Herbiciden verursachten 5 überhaupt keine Störung, 7 weitere konnten einen scheinbaren Gehalt von bis 1,2% 2,4,5-T bzw. 2,2% 2,4-D vortäuschen. — *Arbeitsweise.* Für die

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 355 (1946); vgl. diese Z. **128**, 318 (1948).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 538—547 (1953). Food & Drug Admin., Feder. Secur. Agency, Washington, D. C.

[3] J. biol. Chemistry **147**, 415 (1943).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 645—646 (1953). Benzol Products Co., Newark, N. J.

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1968—1971 (1952). U. S. Dep. of Agriculture, Beltsville, Md.

Isolierung von Spuren der beiden Herbicide werden ausführliche Anweisungen gegeben. Bei der *chromatographischen Trennung* dienen 15 g Kieselsäure (Säule von 2 × 12 cm) als Träger. Stationäre Phase ist 90%iges Methanol, mit Zusatz von Ameisensäure und Essigsäure zur Unterdrückung der Ionisation. Man fügt zu 18 ml 90%igem Methanol 2 ml eines Gemisches aus 1 Teil 90%iger Ameisensäure und 5 Teilen 90%iger Essigsäure. Bewegliches Mittel ist n-Hexan, das nach M. M. Graff, R. T. O'Connor und E. L. Skau[1] mit Kieselgel für spektrophotometrische Zwecke gereinigt wird. Die Probe wird mit Hilfe von 400 ml n-Hexan (gesättigt mit unbeweglicher Phase) in einer Geschwindigkeit von 2 ml je Minute durch die Säule gedrückt. Man fängt Fraktionen von 10 ml auf und bestimmt in jeder die Extinktionen bei 284 und 289 mμ (Spaltbreite 0,7 mm). Bei einer 15 g-Säule wird 2,4,5-T gewöhnlich zwischen 120 und 180 ml eluiert, 2,4-D zwischen 190—290 ml. Der genaue Beginn der Zonen zeigt sich an dem steilen Anstieg der entsprechenden Extinktionen. Die Eluate werden in 2 graduierten 100 ml-Schliffstopfenzylindern gesammelt, wonach endgültig Volumen und Extinktion der Eluate zu bestimmen sind.

$$\text{mg 2,4,5 T} = \frac{\text{ml} \times \text{Ext. bei 289 m}\mu}{9{,}82},$$

$$\text{mg 2,4-D} = \frac{\text{ml} \times \text{Ext. bei 284 m}\mu}{8{,}96}.$$

Im *technischen MCPA* läßt sich der Hauptbestandteil *4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure* nach F. Freeman und K. Gardner[2] neben 6-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure, 4,6-Dichlor-2-methylphenoxyessigsäure, und 2-Methylphenoxyessigsäure nach dem von S. W. Stroud[3] für 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure angegebenen Verfahren durch *chromatographische Trennung* und anschließende Titration der Hauptfraktionen bestimmen. Das Chromatographierrohr ist 55 cm lang und 1.2 cm weit. 25 g Kieselgur werden mit 12,5 ml der stationären Phase (112 Vol. 0.25 m Na_2HPO_4-Lösung + 88 Vol. 0.25 m NaH_2PO_4-Lösung) gesättigt, danach mit einem Äther-Chloroformgemisch (1:1) behandelt, das zuvor je Liter mit 50 ml der stationären Phase geschüttelt wurde. Standardisiert wird die Säule mit einer Modellmischung aus etwa 5, 2, 1 und 2 g der 4 Säuren (in der obigen Reihenfolge) gelöst in 1 Liter Äther-Chloroform. Man drückt 1 ml dieser Lösung mit Stickstoff durch die Säule, dann 2mal je 1 ml der Äther-Chloroformmischung, die mit stationärer Phase gesättigt wurde, schließlich 600 ml Äther-Chloroform und zwar 1,0—1,5 ml je Minute. Es werden 10 ml-Fraktionen aufgefangen, im Wasserbad eben zur Trockne gebracht, in 1—2 ml Alkohol gelöst, auf 6—8 ml mit Wasser verdünnt und mit 0,01 n Natronlauge (kohlensäurefrei) unter Stickstoff mit Bromthymolblau als Indicator titriert. Die Lage der 4 Hauptfraktionen ergibt sich durch Auftragen der Einzeltiter gegen die Fraktionsnummern. Für die Analyse werden 20–50 ml technisches MCPA mit verdünnter Salzsäure (1:1) angesäuert und 2mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Den Äther wäscht man 2mal mit je 10 ml Wasser, diese Waschwässer wiederum mit 20 ml Äther, die zur Hauptmenge kommen. Sie werden auf 250 ml aufgefüllt, 20 ml davon auf 50 ml gebracht. 1 ml dieser Endverdünnung wird wie bei der Standardisierung chromatographiert; man fängt jedoch jetzt nur 4 Fraktionen auf, deren Lage durch die Eichung ermittelt ist. — Liegt eine Zubereitung von Estern der Säuren vor, so muß der Extraktion mit Äther eine Verseifung mit Alkali vorangehen. Bei Produkten, die auch 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) als Verunreinigung enthalten, wird diese in der 6-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäurefraktion miterfaßt.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 556 (1944).

[2] Analyst (London) **78**, 205—209 (1953). Pest Control Ltd., Harston, Cambs.

[3] Analyst (London) **77**, 63 (1952); vgl. diese Z. **138**, 461 (1953).

Eine spezifische und sehr empfindliche colorimetrische Methode zur Bestimmung von Benzolhexachlorid [Hexachlorcyclohexan, (HCH)] beschreibt W. F. PHILLIPS[1]. HCH wird mit überschüssigem Anilin gekocht, wobei ein Gemisch aus wahrscheinlich Diphenylamin und zwei Dichlordiphenylaminen entsteht. Bei der anschließenden Oxydation mit Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure bildet sich ein Gemisch gefärbter Verbindungen, dessen Absorptionsmaximum bei 510 mμ colorimetrisch ausgewertet wird. Das BEERsche Gesetz ist gültig zwischen 2 und 120 μg Gamma-Isomerem. Von den einzelnen HCH-Isomeren geben ε: 110%, α: 90%, δ: 40%, β: 5%, das technische Gemisch etwa 80% der Farbintensität, die das Gamma-Isomere liefert. Für γ-HCH (Lindan) und technisches HCH sind somit gesonderte Eichkurven anzulegen. Andere Insecticide wie Chlordan, Toxaphen, DDT, Aldrin, Dieldrin sowie das Acaricid Aramite geben erst in 10—100fach größerer Menge Färbungen. Störungen sind allenfalls von sehr großen Mengen Toxaphen oder Chlordan zu erwarten. HCH und Lindan wurden aus *Früchten, Erdnußbutter, Gemüse und Fleisch* im Bereich von 50—200 μg zu durchschnittlich 80—115% wiedergefunden. — *Arbeitsweise.* Aus biologischem Material wird HCH ähnlich wie andere organische Insecticide, z. B. DDT isoliert. Die verwendeten Lösungsmittel dürfen aber nicht mit Schwefelsäure oder Anilin reagieren. Petroläther und Pentan, durch Kieselgel von Aromaten und ungesättigten Verbindungen befreit, haben sich bewährt. Die passend bereiteten Extrakte werden in 16 · 150 cm-Gläsern zur Trockne gebracht. Man fügt je Probe 2 ml von besonders gereinigtem Anilin (s. u.) zu und bringt die Mischung 90 min am Luftkühler (Schliffverbindung) zu kräftigem Sieden. Das abgekühlte Gemisch wird mit 50 ml Äther in einen 250 ml-Scheidetrichter gespült, mit 50 ml 1:3 verd. Salzsäure, dann mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Ätherlösung filtriert man nun durch einen 6 cm-BÜCHNER-Filtertrichter aus Glas, der eine 2 cm hohe Schicht von mit Äther gewaschenem Natriumsulfat enthält, wäscht mit 20 ml Äther nach und verdampft den Äther aus dem Filtrat. Zum Rückstand gibt man 0,2 ml Pentan, dann 10 ml Vanadinpentoxydreagens (s. u.) und photometriert bei 510 mμ. Beim Wechsel der Reagenzien sollten stets neue Eichkurven angelegt werden. — Reagenzien: 1. Reines Anilin wird über 10 g Zinkwolle und 7 g Magnesiumdrehspänen je 500 ml Anilin unter Verwendung einer asbestverkleideten Fraktionierkolonne (VIGREUX-Typ) mit Schliffverbindung destilliert, wobei das erste Sechstel und das letzte Viertel zu verwerfen sind. In einer braunen Flasche über einigen Stückchen Aluminiumdraht aufbewahrt, hält es sich dann monatelang. 2. 5 mg wasserfreies Vanadiumpentoxyd werden in 100 ml einer Mischung aus gleichen Raumteilen Schwefelsäure (D 1,84) und Wasser gelöst.

Für die Bestimmung von Gamma-Hexachlorcyclohexan in der Luft benutzen I. HORNSTEIN und W. N. SULLIVAN[2] die colorimetrische Methode von M. S. SCHECHTER und I. HORNSTEIN[3]. Die Absorption kann in zwei mit je 125 ml Eisessig beschickten Gaswaschflaschen mit Sinterplatte und Schliffstopfen vorgenommen werden, an die sich ein Absorptionsrohr mit Natronkalk und Kieselgel (1:1) und weiterhin eine Gasuhr anschließen. Die Stromgeschwindigkeit soll etwa 1 cbft je Stunde betragen; 3 cbft Luft geben meistens die für eine Analyse erforderliche Menge Lindan. Zwecks Entfernung störender flüchtiger Stoffe wie Benzol wird der Eisessig nach der Absorption auf die Hälfte eingeengt. Als weiteres Absorptionsmittel kommt Aluminiumoxyd in Betracht, dem das Lindan durch anteilweises Auswaschen mit insgesamt etwa 150 ml Eisessig entzogen wird.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1976—1979 (1952). Beech-Nut Packing Co., Canajoharie, N. Y. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 496–498 (1953). Bur. Entomol. Plant. Quarant., U.S.-Dep. Agricult., Beltsville, Md.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 544 (1952); vgl. diese Z. **139**, 307 (1953).

Eine genaue Bestimmung des γ-Hexachlorcyclohexans in Lindan ist nur auf kryoskopischem Wege möglich. Die von E. E. Toops jr. und J. A. Riddick[1] beschriebene Ausführungsform hat den Nachteil des laufenden Verbrauchs erheblicher Mengen von reinstem γ-Isomer. H. Zeumer[2] teilt eine Arbeitsweise mit, die geringeren Aufwand an Substanz und Apparatur erfordert. Die Temperatur wird hierbei mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen. Das Schmelzen und Erstarrenlassen wird in einem 1 cm weiten und 8,5 cm langen Rohr vorgenommen. Im Abstand von 4 mm trägt es einen angeschmolzenen Glasmantel, der evakuiert werden kann. — Proben von 2,00 g, zuvor feinst gepulvert und 2 Std bei 100° C getrocknet, werden in der Apparatur geschmolzen, wobei ein Glycerinbad als Heizquelle dient. Man läßt dann die Temperatur um 1° je Minute abfallen, wobei der Luftmantel des Gefäßes evakuiert wird. Die Galvanometerwerte werden bis 5 min nach dem Erstarren alle 30 sec abgelesen und graphisch gegen die Zeit aufgetragen. Als Erstarrungspunkt wird der Schnittpunkt der Senkrechten durch die tiefste Ablesung mit der Verlängerung der mittleren Geraden durch die Ablesung nach dem Wiederanstieg genommen. Jede Messung ist an der gleichen Einwaage dreimal zu wiederholen. Zur Kontrolle wird ferner der Erstarrungspunkt nach Mischung mit reinstem γ-Isomer (Smp. 112,73° C) im Verhältnis 1:1 bestimmt; er darf nicht unter dem der ursprünglichen Probe liegen. Geeicht wird die Apparatur durch Bestimmung der Erstarrungspunkte von reinster γ-Verbindung mit Zusätzen von 0, 1, 2, 3, 4 und 5% α-Verbindung (Smp. 157,5° C). Die Methode gestattet die Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes in nur 2 g Lindan mit einer Genauigkeit von ± 0,15%, bei wenigstens 99,0% γ-Gehalt.

K. Stübner[3] beschreibt ein Verfahren für den *fluorescenzoptischen Nachweis von Hexachlorcyclohexan (HCH) und DDT*. Im Gegensatz zu einer früher mitgeteilten Methode[4] können hier nur die Wirkstoffe selbst, nämlich durch Zusammenschmelzen eines Teiles mit $^1/_{100}$ bis $^1/_{500}$ Teil des Fluorochroms gefärbt werden. Für HCH eignen sich besonders Acridinorange, Coriphosphin, Fluorescein und Fuchsin, für DDT Acridinorange, Auramin, Coriphosphin, Rhodamin B und O. Die bei HCH verschiedener Zusammensetzung mit verschiedenen Farbstoffen bei den Filterstellungen BG3 + GG9/OG1 bzw. OG11 zu beobachtenden Farben (gelb bis orangerot) werden mitgeteilt. Die *vorherige* Färbung bewirkt lediglich eine Markierung der Wirkstoffe, so daß sie bei nachträglicher Streckung mit Inertstoffen, ferner nach Verstäubung an Pflanzen und Tieren im Auflichtmikroskop erkannt werden können. Eine nachträgliche Anfärbung fertiger Zubereitungen erscheint bei dem Verfahren vorerst leider nicht möglich.

Für die Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan im technischen Isomerengemisch empfehlen J. Rosin und G. B. Radan[5] folgende kombinierte Arbeitsweise, die auch bei unreineren Handelsprodukten zuverlässige Werte geben soll. Eine Probe, die 2,5—2,8 g γ-Isomer enthält, wird *chromatographisch* in der bekannten Weise[6] mit n-Hexan-Nitromethan fraktioniert. Das Nitromethan muß absolut frei von Rückständen sein, was durch Blindversuche nachzuprüfen ist. Nur die Fraktionen mit den typischen fächerförmigen Kristallen der γ-Verbindung werden vereinigt und

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1106 (1951); vgl. diese Z. **136**, 76 (1952).

[2] Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst (Braunschweig) **5**, 132—135 (1953). Biolog. Bundesanst., Braunschweig.

[3] Anz. Schädlingskunde **26**, 9—12 (1953).

[4] Stübner, K.: Anz. Schädlingskunde **25**, 97 (1952); vgl. diese Z. **138**, 77 (1953).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 817—819 (1953). Montrose Chemical Co., Newark, N.Y.

[6] Aepli, O. T., P. A. Munter u. J. F. Gall: Analyt. Chemistry **20**, 610 (1948); vgl. diese Z. **131**, 219 (1950).

gewogen. Ihr Reinheitsgrad wird kryoskopisch nach sorgfältiger Homogenisierung im Achatmörser durch Bestimmung des Schmelzpunktes zweier Proben in Capillaren im THIELEschen Schmelzpunktsapparat (mit elektrischer Heizung und Rührer) festgestellt. Ab 106° C steigert man die Temperatur um 0,5° C je Minute. Als Schmelzpunkt gilt hier die Erreichung einer völlig klaren Schmelze. Es genügt ein geeichtes Thermometer mit 0,2°-Teilung. Der Prozentgehalt an Verunreinigungen beträgt 1,8 (112 − t). — Vorlauf und Nachlauf der chromatographischen Trennung werden nun *polarographisch* nach G. DRAGT[1] analysiert. Als Vorlauf gilt die erste unreine γ-Fraktion, die nicht zur Hauptfraktion genommen wurde, zuzüglich der beiden vorangegangenen Fraktionen; als Nachlauf gelten die letzten unreinen γ-Fraktionen zuzüglich der beiden folgenden Fraktionen. In diesem Vor- und Nachlauf sind die bei der Polarographie störenden Heptachlor- und Octachlorverbindungen nicht anzunehmen. Gesamtberechnung:

$$\%\gamma\text{-Verbindung} = \frac{[100 - 1{,}8\,(112 - t)]\,m + 100f}{E},$$

wobei t = Schmelzpunkt der Hauptfraktion, m = Gewicht der Hauptfraktion in mg, f = mg γ-Verbindung in Vor- und Nachlauf, E = Einwaage in mg sind.

Die Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan, auch in Mischung mit DDT, ist nach K. SELLKE[2] sowie nach W. HARNACK[3] mit praktisch ausreichender Genauigkeit auch auf biologischem Wege möglich, allerdings nur in den technischen Wirkstoffen selbst oder in Stäubemitteln, nicht dagegen in Emulsions- oder Suspensionspräparaten. SELLKE verwendet als Testtier Taufliegen (Drosophila melanogaster), mit denen sich rund 1 μg Wirkstoff je cm² nachweisen lassen. Für gesicherte Ergebnisse ist allerdings 10fache Wiederholung erforderlich. Die Eichkurven sind auf halblogarithmischem Papier gerade. HARNACK benutzt Kornkäfer (Calandria granaria), die 40 Std lang in verdunkelten Thermostaten bei 24° C der Giftwirkung ausgesetzt werden. Die Eichkurven legt HARNACK auf Millimeterpapier an, wobei nur ein bestimmter Teil der S-förmigen Kurven ausgenutzt werden darf.

W. FISCHER.

Zur Bestimmung kleiner Mengen DDT auf mit Ölfarben und Lacken gefärbten Oberflächen ermittelt N. I. FOMIČEVA[4] das mit alkoholischer Kalilauge abgespaltene Chlor-Ion durch Trübungsmessung. Es können noch 0,003 mg/cm² DDT bestimmt werden. Man reibt eine 10 × 10 cm große Fläche zuerst mit 6 trockenen, danach mit 2 alkoholfeuchten und schließlich wieder mit 2 trockenen Wattetampons (0,5 g) ab. Die Wattebäusche werden 7mal mit je 5—7 ml Alkohol warm behandelt, die Auszüge filtriert; das Volumen der Flüssigkeit wird gemessen. In 2 Colorimetriergläschen werden je 5 ml dieser Lösung gegeben, in einem Gläschen erfolgt die Dehydrochlorierung, das andere Gläschen dient zur Kontrolle auf Nebenchloride. Gleichzeitig wird eine Standardskala aus einer alkoholischen Lösung mit 1 mg DDT je 5 ml hergestellt. Die Standardproben und die zu untersuchende Probe werden 40 min bei 25° C gehalten, dann gibt man zu jeder Probe 1 ml 0,1 n alkoholische Kalilauge, zur Kontrollprobe statt Lauge 1 ml Alkohol und beläßt weitere 20 min bei 25° C. Die Dehydrochlorierung wird durch Zugabe von 0,5 ml 10%iger Salpeter-

---

[1] Analyt. Chemistry **20**, 737 (1948); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949).

[2] Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst (Berlin) N. F. **6**, 201 (1952).

[3] Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst (Berlin) **7**, 132—135 (1953). VEB Schering-Adlershof, Teltow-Seehof.

[4] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1952**, H. 12, 51—52 [Russisch]. Zentrallab. Hygiene und Epidemiologie, UdSSR.

säure unterbrochen. Man versetzt nun mit je 0,25 ml 0,2 n alkoholischer Silbernitratlösung und bestimmt nach 10 min die Trübung auf schwarzem Hintergrund.

A. Trofimow.

Das Insecticid Heptachlor wird im Organismus von Warmblütern in Heptachlorepoxyd übergeführt und in dieser Form gespeichert. J. L. Radomski und B.. Davidow[1] geben eine Methode zur Bestimmung dieses Epoxyds auch neben unverändertem Heptachlor an. Aus 10 g mit Seesand und wasserfreiem Natriumsulfat zerriebenem und getrocknetem Gewebe wird das Fett mit etwa 100 ml Äther extrahiert, nach Befreien vom Äther gewogen und in 20 ml Hexan gelöst. Diese Lösung schüttelt man zweimal mit je 40 ml Methanol, das 5% Wasser und Hexan bis zur Sättigung enthält. Zu den vereinigten Extrakten gibt man 160 ml Wasser, 1 g Natriumsulfat und 100 ml Hexan, schüttelt, trennt die Hexanschicht ab und engt sie im Luftstrom auf 5 ml ein. Diese werden auf eine *chromatographische Säule* aus 30 g Aluminiumoxyd gegeben. Man wäscht mit 100 ml Hexan durch, die verworfen werden, dann mit 100 ml einer Mischung aus 75% Hexan und 25% Benzol. Dieses Eluat wird im Luftstrom auf 1 ml eingeengt, mit 3 ml eines Reagenses aus 1 Teil Diäthanolamin und 2 Teilen 2 n methanolischem Kaliumhydroxyd versetzt und 10 min im Wasserbad von 91° C ± 1° erhitzt. Man kühlt danach sofort ab, füllt mit Methanol auf 5 ml auf und mißt die opt. Dichten bei 390, 415 und 440 mμ. Der Mittelwert der Dichten bei 390 und 440 mμ wird von der Dichte bei 415 mμ abgezogen. Eine Störung durch Heptachlor ist nicht zu befürchten, weil dessen Färbungen mit dem Reagens andere Absorptionsmaxima haben und weil Heptachlor bei der chromatographischen Trennung mit den ersten 100 ml ausgewaschen wird.

W. Fischer.

M. D. Garhart, F. J. Witmer und Y. A. Tajima[2] prüften die Möglichkeit der Mikrobestimmung der alkalibeständigen *Insecticide Aldrin und Dieldrin mit Hilfe der Infrarotspektroskopie.* Sie kamen hierbei zu dem Ergebnis, daß sich Aldrin (1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachlor- 1, 4, 4a, 5, 8, 8a-Hexahydro- 1, 4, 5, 8-Dimethanonaphthalin) sowie Dieldrin (das Epoxyderivat des Aldrins) nach vorangegangener Anreicherung durch Extraktion[3] bis herab zu Konzentrationen von 0,0005 bzw. 0,0007% durch Messung ihrer Absorptionsbanden bei 8,48 bzw. 10,98 μ bestimmen lassen. Für die Nebeneinanderbestimmung eignen sich die Messungen der Maxima bei 12,93 μ für Aldrin und bei 11,82 μ für Dieldrin, die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Die Abdampfrückstände der Extrakte werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, in Mikrozellen mit Steinsalzfenstern gebracht und mittels des Perkin-Elmer-Spektrophotometers (Modell 12 C) bei geringer Spaltbreite und höchster Meßempfindlichkeit analysiert. Bei Aufstellung der Eichkurven benutzten Verf. die sogenannte „Base-Line"-Technik, d. h. sie bildeten den Quotienten: Durchlässigkeit Lösungsmittel/Durchlässigkeit Lösung. Versuche über den Nachweis von Aldrin und Dieldrin nebeneinander oder neben anderen Insecticiden wie DDT, Lindan, Chlordan und Toxaphen ergaben, daß DDT weder bei der Bestimmung von Aldrin noch von Dieldrin stört, während Lindan zwar nicht die Feststellung von Aldrin wohl aber die von Dieldrin beeinträchtigt. Im letzten Fall wird die Benutzung der Dieldrinbanden bei 9,60, 9,96 oder 12,37 μ vorgeschlagen. Toxaphen und Chlordan sind nach Ansicht der Verf. nur dann zu berücksichtigen, wenn sie im Überschuß vorhanden sind.

W. Schuhknecht.

---

[1] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **107**, 266—272 (1953). Food & Drug Admin., Fed. Secur. Agency, Washington, D. C.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 851—857 (1952). Julius Hyman Co., Dennis, Col. (USA).

[3] Vgl. Danish, A. A., N. Koenig u. J. Kuderna: 119th Meeting, American Chemical Society, Boston, 4. April 1951.

Für die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Aldrin und Dieldrin benutzten L. C. MITCHELL und W. J. PATTERSON[1] die von L. C. MITCHELL[2] für die Trennung der Isomeren von Hexachlorcyclohexan beschriebene Technik. Das Papier wird mit einer 1%igen Lösung von gereinigtem Sojabohnenöl (frei von Fettsäuren) in Äther besprüht; als bewegliche Phase können 70—80%ige wäßrige Lösungen vieler organischer Lösungsmittel, vorzugsweise Aceton + Wasser (4 + 1) oder Acetonitril + Wasser (7 + 3) dienen. Die Flecke werden wie früher angegeben sichtbar gemacht. 20 μg beider Stoffe können noch getrennt und erkannt werden.

Für die Mikrobestimmung des Herbicids 3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (CMU) in Pflanzengewebe wie z. B. *Ananasfrüchten* benutzen H. Y. YOUNG und W. A. GORTNER[3] ähnlich wie W. K. LOWEN und H. M. BAKER[4] ein Hydrolyseverfahren, und bestimmen das entstandene p-Chloranilin colorimetrisch nach Bildung eines Azofarbstoffes. 3 μg CMU können noch quantitativ bei einer Einwage von 300 g Material erfaßt werden, also 0,01 Teil CMU auf 1 Million Teile Substrat. — 300 g gründlich zerkleinertes Pflanzengewebe werden in einem 1 Liter-Rundkolben nach Zufügen von 150 ml 50%iger Natronlauge, 3 Tropfen 2-Octanol und 1 Tropfen Dow Corning Antischaummittel A 1 Std am Schliffrückflußkühler gekocht. Danach wird ein absteigender Kühler durch Schliffe an den ersten Kühler angeschlossen. Man destilliert etwa 44 ml in 2 ml 6 n Salzsäure, die in einem 100 ml-Becherglas vorgelegt werden, gegen Ende der Destillation ohne laufendes Kühlwasser. Ein zweites Destillat wird in gleicher Weise getrennt aufgefangen. Beide versetzt man bei Raumtemperatur mit 1 ml 1%iger Natriumnitritlösung, nach 15 min mit 1 ml 10%iger Ammoniumsulfaminatlösung, nach 10 min mit 1 ml 2%iger wäßriger Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin-dihydrochlorid und füllt nach weiteren 15 min auf 50 ml auf. Die Farbtiefe wird bei 565 mμ gemessen. Die mittels einer Eichkurve bestimmten CMU-Werte beider Destillate werden addiert. Die Eichkurve legt man mit p-Chloranilin an, das dem beschriebenen Analysengang zu unterwerfen ist, weil hierbei Verluste auftreten. W. FISCHER.

Für die colorimetrische Bestimmung des Fungicids N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid (SR-406) gibt A. R. KITTLESON[5] ein Verfahren an, das auf der Bildung einer intensiv rot gefärbten Verbindung beim Erhitzen mit Resorcin und Messung ihrer Lichtdurchlässigkeit in Äthanollösung beruht. Es lassen sich noch 50 μg SR-406 mit ausreichender Genauigkeit feststellen. Eine Beeinträchtigung der Bestimmung durch andere Insecticide oder Fungicide ist nicht wahrscheinlich. — *Ausführung.* Von den mit SR-406 besprühten Früchten oder Blättern nimmt man eine etwa 0,1 mg Fungicid enthaltende Menge, z. B. 100—200 g. Diese Menge wäscht man zweimal mit je 150 ml warmen Chloroform ab, filtriert und wäscht das benützte Filter mit weiteren 10 ml Chloroform nach. Die vereinigten Auszüge dampft man auf 3 ml ab, überträgt dann quantitativ in einen Meßzylinder und ergänzt mit Chloroform zu einem Gesamtvolumen von 5 ml. Nun pipettiert man in eines von zwei Röhrchen (2 × 15 cm), die je 1 g Resorcin enthalten, 1 ml der Probelösung (bzw. 2 ml, wenn nur mit 0,5 mg Sprührückstand je 100 g Blätter usw. zu rechnen ist), ohne daß die Wandung des Röhrchens benetzt wird. Das zweite Röhrchen bleibt als Blindprobe frei von dem Auszug. Beide Röhrchen senkt man dann bis zu

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 553—558 (1953). Food & Drug Adm., Fed. Secur. Agency, Washington, D. C.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920, 928 (1952); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 800—802 (1953). Pineapple Res. Inst., Honolulu (Hawaii).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1475 (1952); vgl. diese Z. **140**, 452 (1953).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1173—1175 (1952). Esso Lab., Standard Oil Development Co., Linden, N. J. (USA).

einer Tiefe von 7 cm 20 min lang in ein Ölbad von 135—138° C, mischt nach dem Wiederherausnehmen jeden Röhrcheninhalt mit 5 ml absolutem Äthanol und füllt in einem passenden Meßkolben mit Äthanol zur Marke auf, so daß die Lichtdurchlässigkeit zwischen 20 und 85% beträgt. Man mißt in 1 cm-Küvette bei 425 mμ gegen die Blindprobe und wertet nach einer unter gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve aus. H. Zellner.

Rotenon und Dihydrorotenon können nach H. L. Cupples[1] nebeneinander am schnellsten durch *Infrarotspektrophotometrie* bestimmt werden. Wenn keine anderen als die genannten Stoffe vorliegen, genügt die Messung der Absorption bei 11,02 μ. Die Lösungen sollen 7,00 g Substanz in 1 Liter Schwefelkohlenstoff enthalten und am besten sämtlich in der gleichen Küvette (0,79 mm Länge) gemessen werden. Zur Auswertung dient eine Eichkurve aus Gemischen mit 0—100% der einen und entsprechend fallendem Gehalt der anderen Komponente. Der Fehler beträgt etwa ± 2% des Gesamtgemisches.

W. K. Lowen[2] stellt fest, daß speziell für die Bestimmung von *Mangan-äthylenbisdithiocarbaminat* (Manzate) nach der Schwefelkohlenstoffmethode[3] folgende Abänderungen des allgemeinen Verfahrens erforderlich sind: Das zu analysierende Fungicid muß vor Zugabe der siedenden 30%igen Schwefelsäure durch gründliches Umschwenken mit siedendem 50%igem Alkohol gut benetzt werden, die Dauer des Kochens mit der Säure ist auf 90 min zu erhöhen; der erste Gaswäscher kann wahlweise mit 10%iger Cadmiumchloridlösung oder Bleiacetatlösung beschickt werden. Die Menge des wiedergefundenen Mangan-Äthylenbisdithiocarbaminats steigt durch diese Abänderungen von etwa 73% auf etwa 82%. Für die Bestimmung von Mangan-Äthylenbisdithiocarbaminat-Rückständen in Erntegut können die älteren Arbeitsweisen genommen werden. W. Fischer.

Die colorimetische Bestimmung von Phenyl- oder Äthylquecksilberverbindungen in Schädlingsbekämpfungsmitteln mit Dithizon kann nach V. L. Miller, Dorothy Polley und C. J. Gould[4] ohne vorherige Zersetzung der Organoquecksilberverbindungen nach der folgenden Arbeitsweise durchgeführt werden, bei welcher Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Cd, Sn^{II}, Pb, Bi, anorganisch gebundenes Quecksilber(II) auch in 20fachem Überschuß nicht stören. Nur Cu^{II} und Hg^{I} beeinträchtigen die Bestimmung. — *Ausführung.* 0,5—20 ml der wäßrigen, sehr schwach sauren oder alkalischen Lösung der zu untersuchenden Quecksilberverbindung bringt man in einen Scheidetrichter, der 18 ml eines Lösungsgemisches von 17 ml 3,5 n Salzsäure und 1 ml 20%iger $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung (mit Dithizon extrahiert) sowie genau 11 ml Dithizonlösung in Chloroform (10 μg je ml) enthält. Nach starkem Schütteln und Schichtentrennung schüttelt man die Chloroformphase in einem zweiten Trichter mit 20 ml 3 n Salzsäure und schließlich in einem 3. Trichter mit einem Gemisch von 5 ml mit Dithizon gereinigter Essigsäure-n Acetatpufferlösung (p_H 4,5) und 15—20 ml Wasser aus. Hierauf mißt man die Extinktion der Chloroformphase bei 620 mμ gegen reines Chloroform. Die grüne Farbe des nichtgebundenen Dithizons ist leichter zu messen als die gelbe Farbe des Organoquecksilberdithizonats.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1657 (1952) .U. S. Dep. Agric., Bureau Entomol., Plant Quarant., Beltsville, Md.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 484 –492 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

[3] Clarke, D. G., H. Baum, E. L. Stanley u. W. F. Hester: Analyt. Chemistry **23**, 1842 (1951). — Lowen, W. K.: Analyt. Chemistry **23**, 1846 (1951); vgl. diese Z. **136**, 460, 461 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1286—1288 (1951). Western Washington Experim. Station, Puyallup, Wash. (USA).

Die Eichkurve, die eine Gerade ist, kann mit bekannten Mengen der jeweils zu untersuchenden Verbindung gewonnen werden. Es genügt aber auch, die Eichkurve nur mit dem leicht rein zu erhaltenden Phenylquecksilberacetat (Ph) aufzustellen und daraus den Gehalt z. B. an Äthylquecksilberacetat (Ä) nach der Formel: $L_1 - \frac{x}{500} - L_2$ zu berechnen. In dieser bedeuten L_1 die optische Dichte von x µg „Ph" und L_2 die optische Dichte von x µg „Ä". Der Fehler ist kleiner als 2%.

Barbara Grüttner.

In einem Gemenge von Phenyl- und Äthylquecksilberverbindungen gibt das vorstehende Verfahren die Summe der beiden Komponenten. Dorothy Polley und V. L. Miller[1] arbeiteten eine Modifikation aus, die auch die Nebeneinanderbestimmung der beiden Arten von Verbindungen ermöglicht. Das Verfahren beruht auf der schnellen Zersetzung der Phenylquecksilberverbindungen und der relativen Beständigkeit der Äthylquecksilberverbindungen in Salzsäure. Bei 15 min langem Schütteln mit 12 n Salzsaure liefern nur die Phenylquecksilberverbindungen $HgCl_2$, während die Äthylverbindungen nicht angegriffen werden. Noch 7 µg Äthylquecksilberphosphat lassen sich so neben 3600 µg Phenylquecksilberacetat bestimmen; umgekehrt 200 µg Äthylverbindung neben 19 µg Phenylverbindung. Die von der Salzsäure nicht zersetzte Äthylverbindung wird bei $p_H = 4{,}5$ in Dithizonat übergeführt. Die Bestimmung erfolgt colorimetrisch wie oben angegeben. Die aus der Phenylverbindung gebildeten Mercuri-Ionen reagieren hierbei nicht. Wenn das Gesamtgemisch vor Behandlung mit Salzsäure nach dieser Dithizonmethode analysiert wird, läßt sich mit Hilfe der Werte für die Äthylverbindung der Gehalt an Phenylverbindung als Differenz aus den Eichkurven errechnen. W. Fischer.

Mit dem Nachweis und der Bestimmung des als Desinfektionsmittel verwendeten Cetyltrimethylammoniumbromids (CAB) befaßt sich J. Renard[2]. Als hochmolekulares quaternäres Ammoniumsalz gibt diese Verbindung zunächst die allgemein bekannten Alkaloidreaktionen, läßt sich weiter mit Enteiweißungsmitteln fällen und reagiert schließlich positiv auf Bromid- und einige Ammoniakreagenzien. Zur quantitativen Bestimmung eignen sich die colorimetrische Bromphenolblaumethode und die maßanalytische Dichromatmethode. Bei der *Dichromatmethode* fällt man in einem 50 ml-Meßkolben eine etwa 100 mg CAB enthaltende Probemenge mit 25 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung, angesäuert mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure, aus, verdünnt nach 30 min mit Wasser auf 50 ml, filtriert und bestimmt in 40 ml Filtrat den Dichromatüberschuß wie üblich jodometrisch. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung 7 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid + 3 Mol $K_2Cr_2O_7$. 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 14 mg Cetyltrimethylammoniumbromid. Bei der *Bromphenolblaumethode* schüttelt man die mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure und 2 Tropfen Bromphenolblaulösung versetzte Probelösung mit 10 ml Äthylenchlorid, gießt nach Schichtentrennung ab und schüttelt die organische Schicht mit 10 ml 1%iger Sodalösung. Die Blaufärbung der Äthylenchloridlösung ist der Menge CAB proportional. F. Neumann.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Um die Alkalität (hydrolytischen Wasserwiderstandswert) von Arzneigläsern und Ampullen zu prüfen reinigt man nach dem Vorschlage von C. Stich[3]

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1622—1623 (1952). Western Washington Exper. Station Puyallup, Wash. (USA).

[2] J. Pharmac. Belgique, N. S., **7**, 403 (1952). Lüttich, Hôpital de Bavière.

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 465 (1952).

Proben der frisch angelieferten Glasware zuerst mit destilliertem Wasser, sodann füllt man sie bis oben auf, entsprechend der Tabelle von B. SIEDE[1] mit 0,01 n Salzsäure sowie 2—5 Tropfen Methylrotlösung. Die Flaschen und zugeschmolzenen Ampullen stellt man $^1/_2$—1 Std in siedendes Wasser. Die Rötung darf dabei nicht nach Gelb umschlagen. H. ZELLNER.

Zur Fällung von Metallsulfiden in pharmazeutischen Präparaten empfiehlt R. KRESS[2] die Anwendung von Ammoniumthiocarbaminat nach E. WIBERG und R. BAUER[3] als Fällungsreagens, bei dem die Belästigung durch den Schwefelwasserstoffgeruch wegfällt und bei dem auch störende Trübungen durch ausgeschiedenen Schwefel nicht auftreten. — Kleine Mengen Schwefelwasserstoff, die in besonderen Fällen benötigt werden, kann man statt im KIPPschen Apparat durch Erhitzen von 2—3 g eines Gemenges gleicher Teile Ceresin, Schwefel und Asbestpulver im Reagensglas erzeugen und direkt in die zu untersuchende Lösung einleiten. H. ZELLNER.

Die Anwendung der Wasserbestimmung nach KARL FISCHER auf pharmazeutische Produkte hat T. CANBÄCK[4] studiert. Zur besseren Stabilisierung verwendet er in Anlehnung an A. JOHANSSON[5] statt einer Reagenslösung zwei. Die erste enthält 240 g Pyridin, 750 g Methanol und 60 g SO_2, während die zweite 35 g Jod in 1 Liter Methanol gelöst enthält. 20 ml Reag. I titriert man mit Reag. II bis zum Endpunkt, fügt dann die zu untersuchende Substanz zu, die 30 mg Wasser enthalten soll, und titriert wiederum bis zum Endpunkt. Die Trocknung der Lösungsmittel kann unterbleiben, wenn man einen Blindwert bestimmt. Als Urtitersubstanz verwendet der Verf. $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2\,H_2O$. Zur Endpunktserkennung dient die Dead-Stop-Methode. ZnO, HgO und Borsäure stören. — Die Methode ist verwendbar bei Wasserbestimmungen in Drogen, Emulsionen usw. Bei letzteren verwendet man Chloroform oder Essigsäure als Lösungsmittel. Befriedigende Übereinstimmung der Wasserwerte nach dieser Methode mit den Trocknungswerten ergaben sich bei: Ammoniumbromid, Amyl. Solani, Äthylmorphinhydrochlorid, Coffein, Codeinphosphat, Fluoresceinnatrium, Glucose, Hexemal., Methylrosanilin, Morphinhydrochlorid, Narcotinhydrochlorid, Natriumcitrat, dibas., KJ, Opium crud., Opium pulv., Oxiconhydrochlorid und phenolbarbitursaurem Natrium. K. BRODERSEN.

p-Aminosalicylsäure (PAS). *Zur Bestimmung der p-Aminosalicylsäure mit Dimethylaminobenzaldehyd* macht J. LEHMANN[6] folgende Bemerkungen: Seine 1. Mitteilung[7] enthielt genaue experimentelle Anweisungen. In der vorliegenden Arbeit wird betont, daß die Farbentwicklung am besten mit einer 4—5%igen alkoholischen Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd ist, da sich dann die Farbstärke asymptotisch einem Maximum nähert, während in Schwefelsäure die Farbe kontinuierlich ansteigt. Das p_H-Optimum liegt zwischen 0,8 und 2,0 mit einem flachen Maximum bei p_H 1,3. Als Puffer wird deshalb Phosphorsäure vorgeschlagen, welche bei p_{K1} eine gute Pufferungskapazität (p_H 1,96) besitzt. Essigsäure und Citronensäure wirken schlechter. Nur Maleinsäure käme noch in Frage. Die Phosphorsäure ist als anorga-

[1] Pharmazie **6**, 522 (1951).

[2] Pharmazie **8**, 249—250 (1953). Apotheke Gotha.

[3] Angew. Chem. **64**, 270 (1952); vgl. diese Z. **139**, 368 (1953).

[4] J. Pharmac. Belgique, N. S., **7**, 391—395 (1952).

[5] Svensk Papperstidn. **50**, Nr. 11B, 124 (1947); Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 1058 (1949); vgl. diese Z. **132**, 434 (1951).

[6] Scand. J. clin. Labor. Investig. **4**, 142—151 (1952). Centr.-Lab., Sahlgren's Hosp., Gothenburg, Schweden.

[7] Scand. J. clin. Labor. Investig. **3**, 306 (1951); vgl. diese Z. **137**, 74 (1952).

nische Säure aber vorzuziehen. Zur Enteiweißung und gleichzeitigen Pufferung wird eine Lösung von 20 g p-Toluolsulfonsäure und 27,218 g KH_2PO_4 in 100 ml Wasser vorgeschlagen. Die Stabilität der Farbentwicklung ist unter diesen Bedingungen gut und die Ausbeuten zugesetzter PAS betragen für Blut 91—96, für Harn 94—99%. Im nativen oder Oxalatblut ist PAS beständig. Acetyl-PAS zeigt nach 2 Tagen eine geringe Zunahme. Auch im enteiweißten Blut bleibt PAS bis 48 Std unverändert, während die Acetylverbindung langsam aufgespalten wird. Wird das Blut zwar enteiweißt, aber nicht filtriert, so ist die Beständigkeit weniger gut. Die Leerwerte betragen für das Blut 0,5—1,0 mg%, für den Harn 2,5—5,0 mg%, das sind Mengen, die für die praktische Auswertung keine Rolle spielen. Eine neue Arbeitsvorschrift wird nicht gegeben.

H. Negoro[1] empfiehlt die *colorimetrische Bestimmung von PAS mit dem* Tsuda-*Reagens (β-Diäthylaminoäthyl-α-naphthylamin)*. Während PAS und N-Acetyl-PAS nach Kupplung mit Tsuda-Reagens einen Farbstoff geben, der ein Absorptionsmaximum bei 530 mμ zeigt, wird nach Erhitzen bei p_H 0,1 MAP gebildet, welches nach der Kupplung bei 262 mμ keine Extinktion mehr zeigt. Die unveränderten Substanzen zeigen im Ultravioletten bei 260 mμ eine spezifische Absorption. Die Arbeit bezieht sich auf eine frühere Publikation des Verfassers[2].

Nach E. Nielsen und E. Praetorius[3] können *p-Aminosalicylsäure (PAS) und N-Acetyl-p-aminosalicylsäure (APAS) nebeneinander* durch Messung der UV-Absorption bestimmt werden. Bei der Wellenlänge 265 mμ absorbiert PAS bei p_H 6—8 maximal, bei $p_H \leq 1$ sinkt die Absorption auf einen minimalen Wert. Die Extinktionsdifferenz ($-\Delta E_{265}$) ist der PAS-Konzentration direkt proportional. Mißt man bei 263,5 mμ, so stört APAS nicht, da bei dieser Wellenlänge $-\Delta E_{263,5}$ für APAS gleich Null ist. Um APAS selbst zu bestimmen, ermittelt man noch die Differenz $-\Delta E_{280}$, die für APAS maximal, für PAS gering ist. Für den PAS-Wert wird eine Korrektur entsprechend dem Quotienten $k = \frac{\Delta E_{280}}{-\Delta E_{263,5}} = 0{,}449$ angebracht, der durch Messung reiner PAS-Lösungen bestimmt wurde. — *Ausführung.* Man enteiweißt 0,1 ml Serum mit 1 ml 0,1 n Natronlauge und 5 ml 0,45%iger Zinksulfatlösung in der Hitze und führt die Messungen in dem klaren Filtrat zunächst in dem alkalischen Milieu, dann nach dem Ansäuern durch. Berechnung: mg% PAS $= -\Delta E_{263,5} 110$; mg% APAS $= 170[-\Delta E_{280} - (-\Delta E_{263,5} \times 0{,}449)]$. Die Berechnung und das Verfahren werden durch Kurven und Testversuche belegt. Die Fehler werden bei höheren Konzentrationen größer. In normalen Seren, die sicher PAS-frei sind, findet sich ein scheinbarer Wert von 0,19 mg%, bei pathologischen Seren von 0,38 mg%. Wiedergefunden werden im Durchschnitt 88—99%. Besonders bei ikterischen Seren kommt es zu einer unspezifischen Extinktion. In reinen Lösungen ist die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zumindest gleichwertig. Bei Serum muß man berücksichtigen, daß viele Stoffe ebenfalls mit Ehrlichs Reagens reagieren und damit Irrtümer vorkommen können. K. Hinsberg.

m-Aminophenol. In einer vergleichenden Übersicht werden von J. Faschalek[4] die *Methoden zur Bestimmung von m-Aminophenol* (MAP) *in p-Aminosalicylsäure* (PAS) beschrieben. Diese gliedern sich in solche, in denen MAP von PAS getrennt wird und in solche, wo die Trennung nicht notwendig ist. Eine andere Einteilung ist die nach der Bestimmungsart, nämlich 1. gravimetrisch, 2. volumetrisch,

[1] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1381—1383 (1952). Takamine Res. Lab., Sankyo Co., Ltd., Tokyo (Japan).

[2] H. Negoro: J. pharmac. Soc. Japan **71**, 209 (1951).

[3] Scand. J. clin. Labor. Investig. **4**, 313—318 (1952). Med. Lab., Kopenhagen.

[4] Pharmazie **8**, 208—210 (1953). Farbenfabrik Wolfen, Kr. Bitterfeld.

3. colorimetrisch bzw. photometrisch und 4. durch den Mischschmelzpunkt. Aus der gegebenen Zusammenstellung kann festgestellt werden, daß sich bei größeren Gehalten an MAP (über 0,5%) eine der beiden gravimetrischen Methoden, wie sie von O. E. NEUFELD[1], J. FASCHALEK[2, 3] mitgeteilt wurden, bzw. die photometrische Methode von M. PESEZ[4] besonders eignet. Bei Mengen unter 0,5% MAP dürften die Methoden von G. HABERLAND[5], J. FASCHALEK und A. SCHUBERT[2] sowie J. FASCHALEK[3] und G. LENAERS[6] gleichwertig sein. Über die Einzelheiten der Bestimmungen möge im Original nachgelesen werden. E. BAERTICH.

M. SANZ[7] beschreibt ein Verfahren zur *colorimetrischen Bestimmung von MAP neben PAS*. Die Methode beruht darauf, daß MAP mit einem Diazoniumsalz schon in saurer Lösung kuppelt, während PAS dies nicht tut. Trotzdem stört PAS die Reaktion und muß abgetrennt werden. Dies geschieht durch Ausfällen des in Methanol gelösten PAS-Natriumsalzes mit Äther. — *Ausführung.* Reagens: Lösung 1: 100 ml n Salzsäure werden mit Methanol puriss. auf 500 ml aufgefüllt. Nach dem Abkühlen löst man darin 75 mg p-Nitroanilin. Die Lösung ist nach 24 Std gebrauchsfertig und hält sich in braunen Flaschen monatelang. Lösung 2: 1%ige Lösung von Natriumnitrit in Wasser, die 14 Tage haltbar ist. — In einem 50 ml-Meßkolben werden 500 mg PAS-Na (oder 50 mg PAS-Ca, 50 mg N-Benzyl-PAS-Na, 150 mg PAS) genau eingewogen und in 2 ml Methanol gelöst (für PAS verwendet man 2 ml einer 2%igen Lösung von NaOH in Methanol). Dann füllt man mit peroxydfreiem Äther auf, schüttelt kurz und läßt den Niederschlag absitzen. 1,0 ml der klaren ätherischen Lösung wird in ein Reagensglas gegeben, das eine Mischung von 5,0 ml Lösung 1 und 0,5 ml Lösung 2 enthält. Nach dem Durchmischen läßt man 10 min bei Zimmertemperatur stehen und mißt die Lichtabsorption bei 435 mμ und 1—2 cm Schichtdicke gegen den Blindwert (Diazoniumsalzlösung — 1 ml Äther). Der Meßbereich beträgt bei 1 cm Schichtdicke 0—1,5 mg MAP auf 2 ml methanolische PAS-Lösung.

Ein weiteres colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von MAP in PAS wird von A. WATANABE und M. KAMADA[8] vorgeschlagen. Zu einer neutralen Lösung von 1 mg PAS und weniger als 50 μg MAP in 1 ml gibt man 0,2 ml 27%ige Ammoniaklösung und 0,6 ml 35%ige Formaldehydlösung und nach 5 min 0,1 ml Chinonimidreagens (0,1%ige butanolische Lösung von 2,6-Dichlorchinonmonochlorimid). Man verdünnt mit Wasser auf 5 ml, schüttelt um und läßt 1,5 Std stehen. Dann mißt man die Lichtabsorption bei 590 mμ und berechnet den MAP-Gehalt aus einer Eichkurve, die mit einer Standardlösung von PAS und MAP aufgestellt ist. Bei geringeren Gehalten als 5 μg MAP/1 g PAS verwendet man 10 mg PAS je ml Lösung und 1,4 ml Formaldehydlösung. H. SPERLICH.

Antihistamine. *Über analytische Nachweisreaktionen von 13 verschiedenen synthetischen Antihistaminen* berichtet H. AUTERHOFF[9] ausführlich. Danach ver-

[1] Med. J. Australia **38**, 727 (1951).

[2] Pharmazie **7**, 13 (1952); vgl. diese Z. **138**, 229 (1953).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **91**, 349 (1952); vgl. diese Z. **139**, 314 (1953).

[4] Bull. Soc. chim. France, [5] Mém. **16**, 918 (1949); vgl. diese Z. **132**, 463 (1951).

[5] Arzneimittel-Forsch. **1**, 31 (1951).

[6] J. Pharmac. Belgique, N. S. **5**, 303 (1950); vgl. diese Z. **134**, 301 (1951/52).

[7] Pharmac. Acta Helvetiae **27**, 270—271 (1952). Wiss. Forsch.-Abt., Dr. A. WANDER A.G., Bern.

[8] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 972—973 (1952) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takoda Pharmaceut. Ind., Ltd.

[9] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **283**, 244 (1950); **284**, 123 (1951); **285**, 14 (1952). Univ. Würzburg.

halten sich die Antihistamine in der Analyse ähnlich wie die stark basischen Alkaloide. Man erhält sie im Trennungsgang nach Stas-Otto in der Äther- oder Chloroformausschüttelung der alkalisch-wäßrigen Phase zusammen mit den Alkaloiden. Zur Identifizierung der Antihistaminbasen eignen sich besonders die Alkaloidfarbreagenzien. — *Antergan* und *Antistin* sind durch ihr Verhalten gegen rauchende Salpetersäure bzw. $NaNO_2$ — H_2SO_4 gekennzeichnet (rote, über Gelb in Grün übergehende Färbungen). *Pyribenzamin* und *Theophorin* geben mit Chloramin und Salzsäure, eventuell Neutralisieren mit Ammoniak, Gelbfärbung oder gelben Niederschlag. *Luristin* liefert mit Diazoreagens rote, mit Vanadin-Schwefelsäure DAB 6 violette Färbung (Unterschied von Antergan). *Avil* ist eine Verbindung mit p-Aminosalicylsäure (PAS), die an deren Reaktionen erkannt wird. *Hibernon* und *Synopen* sind durch ihren Brom- bzw. Chlorgehalt gekennzeichnet. *Sorentol* gibt mit Diazoreagens Rosafärbung, mit Vanadin-Schwefelsäure Orangefärbung, mit rauchender Salpetersäure Gelbfärbung. *Casantin* ist am Schwefelgehalt zu erkennen. Mit Vanadin-Schwefelsäure entsteht Violett-, mit Eisen(III)-chloridlösung Orangefärbung. *Atosil* (*Phenergan*) verhält sich ähnlich wie Casantin, man unterscheidet am besten durch den Mischschmelzpunkt. *Dabylen* (*Benadryl*) gibt mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv gelbe bis rötlichbraune Färbung, *Neo-Bridal* (*Neo-Antergan*) gibt rotviolette Färbung. — In den Originalarbeiten sind diese und weitere Reaktionen, genau beschrieben, ferner werden Angaben über die chemische Zusammensetzung der Stoffe, über ihre Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse gemacht. B. Schühlein.

R. Balmer und A. Bürgin[1] stellten ebenfalls Untersuchungen über *den Nachweis der Antihistaminica in Arzneimittelgemischen* an. Zur Abtrennung dieser Substanzen von sauren stickstoffhaltigen Verbindungen empfehlen die Verf. die Anwendung des modifizierten Analysengangs nach Stas-Otto[2]. Dabei wird das Untersuchungsmaterial bei bestimmten p_H-Werten mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln in bestimmter Reihenfolge ausgeschüttelt. Antihistaminbasen lassen sich bei p_H 8—11 mit Äther extrahieren. Erhitzen des Untersuchungsmaterials ist möglichst zu vermeiden. Dragees werden am besten nach Entfernung des Überzugs gepulvert und direkt ausgeschüttelt. Zur Identifizierung der Antihistamine eignet sich ihre Überführung in die Pikrate bzw. Dipikrate, die gut kristallisieren und scharfe Schmelzpunkte haben. Dazu löst man die ausgeschüttelte Base in wenig

Schmelzpunkte der Pikrate bzw. Dipikrate einiger Antihistamine.

Chemische Bezeichnung	Schmelzpunkt des Pikrats bzw. Dipikrats
N, N-Dimethylaminoäthylbenzhydryläther	135—136° C
N, N-Dimethylaminoäthyl-p-methoxybenzhydryläther	113—114° C
N, N-Dimethyl-N′-(2-pyridyl)-N-benzyläthylendiamin	185—187° C
N, N-Dimethyl-N′-(2-pyridyl)-N′-(p-methoxybenzyl)-äthylendiamin	174—175° C
N, N-Dimethyl-N′-(2-pyrimidyl)-N′-(p-methoxybenzyl)-äthylendiamin	147—148° C
N, N-Dimethyl-N′-phenyl-N′-(2-thenyl)-äthylendiamin	140—141,5° C

[1] Balmer, R., u. A. Bürgin: Pharmac. Acta Helvetiae **27**, 367—375 (1952); Bürgin, A.: J. Pharmac. Belgique N. S. **8**, 12—22 (1953). Arzneimittel-Prüf.-Anst., Bern (Schweiz).

[2] Bürgin, A.: Pharmac. Acta Helvetiae **13**, 34 (1938); **23**, 231 (1948); vgl. diese Z. **140**, 228, 238 (1938).

0,2 n Salzsäure in der Kälte und versetzt die klare, eventuell filtrierte Lösung in der Kälte mit einem Überschuß an kalt gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung. Man läßt unter gelegentlichem Umschwenken im Kühlschrank absitzen, nutscht ab, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet die Kristalle im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Amorphe Fällungen sind aus wenig heißem, absolutem Alkohol umzukristallisieren. H. Sperlich.

Nach Claudine Fossoul[1] lassen sich die Antihistamine durch die Farbreaktionen unterscheiden, die die trockenen Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure geben. *Neoantergan, Histaphen, Phenergan* liefern Rotfärbung, *Benadryl, Pyribenzamin, Thephorin, Thenylen* Gelborangefärbung, *Antistin, Antergan* keine Färbung. Das Verhalten der Antihistamine gegen die Alkaloidreagenzien wird eingehend untersucht und es wird in einer Tabelle die Möglichkeit des Nachweises der Antihistamine nebeneinander aufgezeigt. A. Kurtenacker.

Über die maßanalytische Bestimmung von Antihistaminbasen und -salzen berichten L. J. Kleckner und A. Osol[2]. Die einfachste und genaueste Methode ist die direkte Titration der *in Eisessig* gelösten Basen oder Salze der Antihistamine mit 0,1 n Perchlorsäure in Dioxan. Nach der von C. W. Pifer und E. G. Wollish[3] angegebenen Arbeitsweise verfährt man wie folgt: Man löst 300–600 mg der Probe, die zuvor 3 Std bei 105° C getrocknet wurde, in einem 250 ml-Becherglas in 80 ml Eisessig und verfährt weiter nach C. W. Pifer und E. G. Wollish[3]. — Man kann die freien Basen auch, allerdings mit geringerer Genauigkeit, in *alkoholischer Lösung* mit 0,05 n Schwefelsäure potentiometrisch titrieren. H. Sperlich.

Die colorimetrische Bestimmung von Antihistaminverbindungen kann nach F. J. Bandelin, E. D. Stifer und R. E. Pankratz[4] durchgeführt werden, indem man den aus wäßriger Lösung mit Ammoniumreineckat erhaltenen Niederschlag nach dem Filtrieren in Aceton löst, die Farbintensität der Lösung bei 525 mμ mißt und den Gehalt aus einer Eichkurve abliest. Die Genauigkeit beträgt 1%. Sympathicomimetische Amine (Ephedrin, Desoxyephedrin, Amphetamin) stören nicht. A. Kurtenacker.

Für die colorimetrische Bestimmung des Antihistamins Benadryl (β-Dimethylaminoäthyl-benzhydryläther-hydrochlorid) in Gemischen eignen sich nach D. Horn[5] die Alkaloidreaktion mit Bromkresolpurpur nach G. Cronheim und P. A. Ware[6], ferner die Farbreaktion nach L. Molle[7]. Bei der letzten entsteht durch Einwirkung einer Mischung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure auf die Substanz ein mit organischen Lösungsmitteln ausschüttelbarer Farbstoff. Da diese Reaktion auf der Anwesenheit der Benzhydrylgruppe beruht, wird sie durch Alkaloide und ähnliche Begleitstoffe nicht gestört. — *Ausführung.* Der 0,5—2,0 mg Substanz enthaltende Trockenrückstand wird mit 2 ml einer Mischung von 90% konzentrierter Schwefelsäure und 10% konzentrierter Salpetersäure versetzt. Nach 1 min

[1] J. Pharmac. Belgique **50**, 202—218 (1950). Freie Univ. Brüssel.

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **41**, 573—575 (1952). Philadelphia College of Pharm. a. Science, Philadelphia, Pa.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **39**, 277—280 (1950). Res. Labor. Flint, Eaton & Co., Decatur, Ill. (USA).

[5] Pharmazie **8**, 503—505 (1953). Inst. Arzneimittelprüfung, Jena.

[6] Cronheim, G., u. P. A. Ware: J. Pharmacol. exp. Therapeut. **92**, 99 (1948); Durick, F., J. S. King jr., P. A. Ware u. G. Cronheim: J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **39**, 680 (1951); vgl. diese Z. **137**, 302 (1952/53).

[7] J. Pharmac. Belgique, N. S. **5**, 339 (1950); vgl. diese Z. **137**, 306 (1952/53).

gibt man unter Kühlung 10 ml Wasser hinzu, zunächst tropfenweise bis zum Umschlagen der rötlichen Farbe nach gelb, dann rascher. Die Lösung wird 2mal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen werden mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt. Dann mißt man die Extinktion der violetten Farblösung gegen reines Chloroform (Filter S 53, 5 cm-Küvette). Die Färbung ist mindestens 2 Std beständig und folgt dem LAMBERT-BEERschen Gesetz bei einer Fehlerbreite von 2—4%. H. SPERLICH.

Die Methoden zur Bestimmung der herzwirksamen Substanzen der Digitalisdroge werden von G. VASTAGH und JOLÁN TUZSON[1] überprüft und teilweise abgeändert. Von den zur Bestimmung des Aglucons empfohlenen Reaktionen haben sich diejenigen mit m-Dinitrobenzol, m-Dinitrobenzoesäure und Nitroprussidnatrium wegen des schnellen Verblassens der Farbe und der Notwendigkeit des Fernhaltens von CO_2 als ziemlich schwerfällig erwiesen. Dagegen konnte die von F. K. BELL und J. C. KRANTZ[2] empfohlene Ausführungsform nach Abänderung gut verwertet werden. Bei Photometrierung mit Grünfilter vom Schwerpunkt 494 mμ erhält man sowohl für Digitoxin als auch für die Lanatoside A, B und C gerade Extinktionskurven. — *Ausführung.* Von dem zuvor bei 100° C getrockneten Digitoxin werden etwa 5 mg in 100 ml analytisch reinem (aldehydfreiem!) Methanol gelöst und davon 0,1—0,4 mg Substanz enthaltende Mengen in Reagensgläser mit Glasstopfen von 30 ml Inhalt eingemessen. Diese Anteile werden mit Methanol zu 10 ml ergänzt und 10 ml frische Reagenslösung zugegeben. (1 g Pikrinsäure in 50 ml absol. Methanol gelöst, mit 5 ml 10%iger NaOH-Lösung versetzt und mit 100 ml ergänzt). Man mischt gut durch, läßt verschlossen 30 min im Dunkeln bei 20° ± 1° C stehen. Die Ablesung der Extinktion wird am PULFRICH-Photometer mit Filter S 50 in der 2 cm-Küvette vorgenommen, als Kompensationslösung dient eine Mischung von 10 ml Methanol und 10 ml Reagenslösung. Die am Photometer abgelesene Extinktion, multipliziert mit dem jeweiligen Faktor, ergibt die in 20 ml Reaktionslösung (10 ml Stammlösung + 10 ml Reagenslösung) enthaltene Menge Glucosid in mg (Faktoren: Lanatosid A = 0,6846, Lanatosid B = 0,8508, Lanatosid C = 0,9711 und Digitoxin = 0,5512). Da die Präparate zum großen Teil aus Gemengen der genuinen Glucoside bestehen, mußte eine Methode gesucht werden, die ihre gemeinsame Bestimmung ermöglichte. Hier wurde von den Verf. die sogenannte KELLER-KILIANIsche Reaktion[3] benutzt, wonach eine Lösung des Glucosides in Eisessig nach Versetzen mit Eisen(III)-salz und Schwefelsäure eine rötlichgrüne, in Bläulichgrün übergehende Färbung gibt. Nach Untersuchungen von A. STOLL und W. KREIS[4] entwickelt sich die blaue Farbe in dem Maße, wie im Laufe der Säureeinwirkung die Digitoxose aus dem Glucosid freigemacht wird. Ein Versuch, die von STOLL und KREIS zur Trennung der Lanatoside A, B und C ausgearbeitete Methode in eine colorimetrische umzuwandeln, hatte kein günstiges Ergebnis. E. BAERTICH.

Die photometrische Bestimmung der herzwirksamen Glucoside der Blätter von Digitalis purpurea, lanata und anderen Arten wurde von E. WEGNER[5] untersucht, wobei die enzymatischen Vorgänge besonders berücksichtigt wurden. Es gelang nachzuweisen, daß die nach der Geninbestimmungsmethode vom Verf.[6] und der

[1] Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **2**, 235—249 (1951). Staatl. Hyg. Inst., Budapest.

[2] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **87**, 198 (1946); vgl. diese Z. **134**, 460 (1951/52).

[3] KELLER, C.: Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **5**, 275 (1895); KILIANI, H.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **234**, 272 (1896); **251**, 567 (1913).

[4] Helv. chim. Acta **16**, 1049 (1933).

[5] Arzneimittel-Forsch. **2**, 382—388 (1952). Tabakforschungsinst. Forchheim b. Karlsruhe.

[6] WEGNER, E.: Pharmazie **5**, 226 (1950); vgl. diese Z. **134**, 461 (1951/52).

modifizierten Digitoxosemethode nach E. Soos[1] erhaltenen unterschiedlichen Gehalte an chloroformlöslichen Glucosiden in Heißwasserauszügen und Kaltwassermazeraten auf die Tätigkeit von Digipuridase und Digilanidase zurückzuführen sind. Es werden die Geninbestimmungs-[2] und die modifizierte Digitoxosemethode[1] sowie, als drittes Verfahren, die kombinierte Genin-Digitoxosemethode empfohlen. Die Arbeitsvorschriften werden mit ihren zahlreichen Einzelheiten zweckmäßig dem Original entnommen. H. Freytag.

Die fluorimetrische Bestimmung von Digitoxigenin, Digitoxin und Purpureaglucosid A auf der Grundlage einer blaugrünen Fluorescenz nach Reaktion mit Wasserstoffperoxyd in stark salzsaurer Lösung beschreibt K. B. Jensen[3]. Ascorbinsäure wird zugesetzt, um einen zu tiefgreifenden Abbau in nichtfluoreszierende Verbindungen zu verhindern. Die B-Substanzen, deren Bestimmung früher beschrieben wurde[4], zeigen unter diesen Bedingungen nur sehr schwache Fluorescenzen. Ein Volumen von 2—20 μg Untersuchungssubstanz wird aus einer Digitoxigeninlösung abpipettiert. Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad abgedampft. Nach Abkühlung auf 20° C werden 9,75 ml Reagenslösung (4 mg Ascorbinsäure in einer Mischung von Salzsäure und Methanol) hinzugefügt und hierauf 0,25 ml einer 0,015 m Wasserstoffperoxydlösung. Die Salzsäure und das Methanol werden in solchen Mengen gemischt, daß zuletzt eine 7,2 molare Lösung vorliegt. Die Fluorescenzeichkurve ist linear zwischen 2 und 20 μg Digitoxigenin bzw. entsprechenden Mengen der anderen Substanzen. Das Fluorescenzmaximum tritt nach 40 min ein und hält sich fast eine Stunde. Die Reaktion ist sehr temperatur- und etwas lichtempfindlich. Man mißt daher nach 50—100 min Stehenlassen die entstandene Fluorescenz gegen den Blindwert der Reagenzien. Verwendet wurde, wie früher[3] ein Coleman-Spektrophotometer 14, jedoch jetzt mit Filter UV 2 (Corning 1 2 5113 bis 3389), Durchlässigkeitsmaximum: 430 μm sowie Komplementärfilter vor der Photozelle PC-2 (Corning 3486), Durchlässigkeitsmaximum: 525 μm. Als Vergleichsstandard diente eine Lösung von Fluoresceinnatrium von 6 μg ml, die Fehlerbreite beträgt $\pm 5\%$. J. Eisenbrand.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Digitonin mit dem *Anthronreagens* von R. Dreywood[5] wird von P. J. J. van Munster[6] beschrieben. *Ausführung.* Man fügt zu 0,3 ml wäßriger Digitoninlösung 5 ml 0,2%ige Lösung von Anthron in Schwefelsäure (2,5 Teile 96%ige Schwefelsäure — 1 Teil Wasser), erhitzt das Gemisch 6 min auf stark kochendem Wasserbad, kühlt dann schnell in kaltem Wasser und mißt die Extinktion der blaugrünen Lösung bei 625 mμ. Die Eichkurve ist im Konzentrationsbereich von 0—100 mg% Digitonin eine Gerade.

Das Verfahren kann auch zur Bestimmung von Cholesterin dienen, mit dem Digitonin eine unlösliche Molekülverbindung gibt. Man fügt zu der Lösung von Cholesterin in einem Gemisch von Alkohol-Aceton eine alkoholische Lösung von Digitonin[7], bestimmt den Digitoninüberschuß und kann daraus den Cholesterin-

---

[1] Scientia pharmac. **16**, 1 (1948); vgl. diese Z. **140**, 320 (1953).

[2] Wegner, E.: Pharmazie **5**, 226 (1950); vgl. diese Z. **134**, 461 (1951/52).

[3] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **9**, 66—74 (1953). Univ. Oslo (Norwegen).

[4] Jensen, K. B.: Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **8**, 101 (1952); vgl. diese Z. **139**, 71 (1953).

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 499 (1946).

[6] Pharmac. Weekbl. **87**, 790—792 (1952) [Holländisch]; vgl. auch P. J. J. van Munster: Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **96**, 1345 (1952). Abt. Physiol. Chemie, Univ. Nijmegen.

[7] Vgl. W. M. Sperry und M. Webb, J. biol. Chemistry **187**, 97 (1950); vgl. auch diese Z. **134**, 304 (1951/52), **135**, 460 (1952).

gehalt berechnen. Das Verfahren ist der üblichen Methode der Cholesterinbestimmung im Blut nach Liebermann-Burchard vorzuziehen, da bei dieser die Ergebnisse sehr von den Versuchsbedingungen beeinflußt werden. — Über die Anwendbarkeit der neuen Methode zur Bestimmung von Cholesterindigitonid soll noch berichtet werden. A. Kurtenacker.

Über die quantitative Analyse von Antipyretica -und Antineuralgicagemischen berichtet C. Stainier[1]. Nach allgemeinen Vorschlägen wird die Bestimmung von Antipyrin neben jeweils einer anderen Substanz wie Coffein, Acetanilid, Exalgine (N-Methylacetanilid) und Phenacetin geschildert. Hervorzuheben ist die Methode zur Abtrennung von Phenacetin als Tetrajodophenacetinjodhydrat. Hinsichtlich der Technik der meist bekannten Bestimmungsverfahren sei auf das Original verwiesen. H. Christensen.

Die bekannten Farbreaktionen mit Lignin (Holzpapier) zum raschen, orientierenden Nachweis von *Antipyrin, Pyrrolderivaten* (*Indole* und *Phenothiazin*), einigen *Phenolen, primären aromatischen Aminen* sowie von *Harnstoff*, seinen Derivaten und *Hydrazin* und Derivaten wurden von H.-W. Dibbern[2] kritisch überprüft. Er empfiehlt die Methodik wegen ihrer Einfachheit zur Feststellung bestimmter pharmazeutisch wichtiger Verbindungen (Tabellen im Original). H. Freytag.

Die Trennung von Pyramidon von anderen antipyretisch wirksamen Substanzen erfolgt nach R. Bontemps[3] mit Hilfe eines Reagenses, das man durch Auflösen von 13 g Ammoniumthiocyanat und 1 g Cadmiumchlorid in 20 ml Wasser gewinnt. Versetzt man eine Lösung von etwa 250 mg Pyramidon in 5 ml Wasser mit dieser Menge Reagenslösung, neutralisiert mit n Natronlauge gegen Methylrot bis zum Umschlag nach gelb und verdünnt auf 65 ml, so entsteht nach halbstündigem Stehen ein Niederschlag, der durch ein G 4-Filter abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Reagenslösung gewaschen und in Ammoniak gelöst wird. Aus dieser Lösung schüttelt man das Pyramidon mit Chloroform aus, trocknet den Auszug mit entwassertem Natriumsulfat und verjagt das Chloroform. Der Rückstand, Pyramidon, wird wie üblich bestimmt. Antipyretica und andere sauer reagierenden Stoffe (wie *Acetylsalicylsäure, Salicylsäure, Theobromin* usw.) verbleiben in der alkalischen Lösung. *Phenazon* fällt unter gleichen Bedingungen wie Pyramidon, jedoch gummös aus. Es wird mit Kaliumcyanoferrat(II) in verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Mitgefälltes *Methylacetanilid* kann vom Pyramidon durch Ausschütteln mit Äther aus der schwefelsauren Lösung beider Komplexe getrennt werden. *Chinin* und *Sparteïn* bilden in schwefelsaurem Milieu sehr lösliche Komplexe, während *Morphin* und *Atropin* mit dem Reagens nicht ausfallen. H. Freytag.

Zur Trennung und Bestimmung von o-Oxychinolinsulfat und Sulfanilamid bedient sich R. Bontemps[4] der bekannten Eigenschaft von o-Oxychinolin, mit Schwermetallen, besonders mit Zinksalzen, Fällungen zu ergeben. 20 ml einer wäßrigen Lösung, die beiläufig je 50 mg der beiden Verbindungen enthält, werden mit 300 mg Zinkacetat und nach 5 min in Gegenwart von 2 Tropfen Bromthymolblau mit 20% NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 5 min, läßt dann 15 min stehen, filtriert durch einen Filtertiegel G 4 und wäscht mehrmals mit einer Lösung von 300 mg Zinkacetat in 20 ml Wasser (Zusatz von NaOH-Lösung!). Man löst den

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. 8, 3—11 (1953). Univ. Lüttich.
[2] Pharmazie 7, 558—563 (1952).
[3] J. Pharmac. Belgique, N. S. 7, 442—444 (1952). Lab. National Codex, Brüssel.
[4] J. Pharmac. Belgique, N. S. 7, 553—556 (1952). Lab. National Codex (Belgien).

Niederschlag hierauf in 25 ml verdünnter Salzsäure, fügt 11 ml 0,1 n Kaliumbromid-Bromatlösung hinzu, nach 1 min 1 g Kaliumjodid und titriert nach Zusatz von Stärke mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Resultate sind auf etwa 1% genau. Das im Filtrat befindliche Sulfanilamid wird nach Diazotieren mit REINECKE-Salzlösung gefällt: Man versetzt die Lösung (35 ml) mit 1 ml n Natriumnitritlösung und 1 ml 10%iger Essigsäure. Nach 5 min fügt man 15 ml einer 2%igen Lösung von REINECKE-Salz hinzu. Nach $^3/_4$stündigem Stehen filtriert man durch einen Filtertiegel G 4, wäscht 2mal mit 5 ml Wasser, dann 2mal mit 10 ml wasserfreiem Äther und wägt nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator (Faktor 0,3425) oder nach dem Trocknen bei 100° C (Faktor 0,3628). Wäscht man statt mit 5 ml Wasser mit 5 ml Alkohol so sind die erhaltenen Werte sowohl für o-Oxychinolin als auch für Sulfanilamid um etwa 0,6—1,6% zu niedrig. E. BAERTICH.

Bei der colorimetrischen Bestimmung von Nicotinsäure in der Hitze stört Pyridoxin, da es mit Bromcyan ein gefärbtes Produkt liefert. Die Fehler werden nach A. E. TEERI[1] vermieden, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet. An der üblichen Bromcyanreaktion ist nichts geändert. K. HINSBERG.

Nachweis- und Bestimmungsmethoden der Nicotinsäure und einiger ihrer Derivate, besonders in pharmazeutischen Spezialitäten, werden von J. BRAUN[2] behandelt. Nach J. G. BREUGELMANS liefern einige Tropfen von *Nicotinsäurediäthylamid* (*Coramin*, *Nikethamid*, *Nicorine* usw.), mit 1 ml Chloroform und 4 ml 20%iger Natronlauge gekocht, nach 1 min eine obere rotgefärbte Schicht, in Amylalkohol löslich. Pyridin gibt unter gleichen Bedingungen aber auch schon in der Kälte eine intensive Violettrotfärbung, die ebenfalls in Amylalkohol übergeführt werden kann[3]. Nicotinsäure, Nicotinsäureoxymethylamid, Nicotinylamino-1,2-diphenyläthan zeigen diese Reaktion nicht. Das *Camphosulfonyl-N-methylpyridindiäthylcarbonamid* führt zu einer braunroten Färbung, gelborange in Amylalkohol. Zur Bestimmung von *Coramin* wird von BREUGELMANS eine alkalische Verseifung empfohlen. Eine Einwaage von 0,2—1 g löst man in 50 ml Wasser und versetzt in einem Langhalskochkolben mit 50 ml n NaOH-Lösung und 3 Glasperlen. Auf diesen setzt man einen Rückflußkühler auf, der mit einem Parallelkühler durch ein waagerechtes Rohr verbunden ist. Der Vorstoß dieses Kühlers taucht in vorgelegte 0,1 n oder n Schwefelsäure. Den Verseifungskolben erhitzt man im Glycerinbad. Nach 2 Std ist die Destillation des Amins beendet, wenn nach 3—4maligem Übergehen von je 50 ml Destillat aus dem am Rückflußkühler befestigten Behälter 50 ml Wasser zugefügt werden. Im Kochkolben sollen am Ende nur 15—20 ml Lösung zurückbleiben. Das Amin wird gegen Methylrot titriert. Im Kochkolben kann die zurückgebliebene Nicotinsäure titriert werden. — Ist eine Milch- oder Citronensäure enthaltende Lösung von Coramin zu untersuchen, so sättigt man 5 ml mit NaCl, neutralisiert mit NaOH und extrahiert mit 50, 40, 30 und 30 ml Äther. Der Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung wird ausgewogen und der Verseifung unterworfen. Ähnlich verfährt man bei Coramin-Alkaloidmischungen. — *Ephedrin* wird aus der mit Natronlauge versetzten wäßrigen Lösung ausgeäthert, der Ätherextrakt in 0,1 n Schwefelsäure destilliert und der Säureüberschuß gegen Bromthymolblau zurücktitriert. — 3 ml einer *Coramin*, *Coffeinsalicylat* und *Strychninsulfat* enthaltenden Lösung werden mit 4 ml Wasser und 1 ml 20%iger Natronlauge vermischt, diese Lösung mit NaCl gesättigt und nacheinander mit 50, 40, 30 und 30 ml

[1] Chemist-Analyst **41**, 62—64 (1952). Univ. of Newhampshire, Durham (England).

[2] J. Pharmac. Belgique, N. S. **7**, 427—441 (1952).

[3] Vgl. auch A. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **497**, 297 (1932); H. FREYTAG, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 32 (1936).

Äther und dann zwei- bis dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Lösung wird nach dem Ansäuern die *Salicylsäure* ausgeäthert und diese wie üblich bestimmt. Der Rückstand der Äther-Chloroformlösungen wird in 10 ml 50%iger Schwefelsäure aufgenommen und unter Rückfluß 2 Std gekocht. Man extrahiert nach dem Abkühlen und teilweisen Neutralisation das Coffein mit Chloroform, die wäßrige Lösung wird mit Natronlauge alkalisiert und wie beschrieben weiter behandelt. Es werden noch weitere Beispiele für die Analyse pharmazeutischer Präparate mitgeteilt. — Der *Tetrahydrofurfurylnicotinsäureester* (*Trafuril*) gibt die Reaktion nach König (Rotfärbung). Mit Natronlauge und Chloroform entsteht keine Färbung. Zur Bestimmung wird in Gegenwart von Alkohol mit 0,1 n NaOH-Lösung unter Rückfluß binnen 3 Std verseift (Rücktitration der Nicotinsäure). — *Nicotinsäureoxymethylamid* gibt ebenfalls die Königsche Reaktion. Nach Simon ist zur jodometrischen Bestimmung in alkalischer Lösung eine Dauer von mindestens 15 Std unerläßlich. — Die Bestimmung von *Nicotinylamino-1.2-diphenyläthan* erfolgt durch saure Hydrolyse: 500 mg werden in 50 ml Wasser gelöst, mit 15 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 8 Std unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Alkalisieren wird das freie Amin mit Äther extrahiert und der Verdampfungsrückstand mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot titriert. — Das *Camphosulfonyl-N-methylpyridindiäthylcarbonamid* (*Camphramin*) gibt außerdem positive Königsche Reaktion (Rotfärbung). Die Bestimmung ist möglich über die Ermittlung des Schwefels (alkalische Oxydationsschmelze), des Diäthylamins (Verseifung) wie beschrieben, des Stickstoffs nach Kjeldahl und Titration der Nicotinsäure im Destillations rückstand (Rücktitration des Alkaliüberschusses). — Zahlreiche weitere Einzelheiten (physikalische Konstanten, weitere chemische Reaktionen) sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

Zum Nachweis von Nicotinsäureamid, Coramin und Bilamid (Diäthylamid bzw. Oxymethylamid der Nicotinsäure) eignen sich nach Gilda Cavichi[1] die Reaktionen mit Kaliumwismutjodid und -bromid. Es entstehen Niederschläge von definierter Zusammensetzung ($HBiJ_4 \cdot$ Base bzw. $HBiBr_4 \cdot$ Base) und charakteristischem Kristallhabitus, der eine Unterscheidung der Stoffe unter dem Mikroskop ermöglicht. (Coramin fällt mit $KBiBr_4$ nicht.) Mikroaufnahmen der Niederschläge sind in der Originalarbeit enthalten. A. Kurtenacker.

Über die Analytik der Nicotinsäuregruppe berichtet J. Deltombe[2]. Die analytischen Charaktere von Nicotinsäure, Isonicotinsäure, deren Hydraziden (Rimifon E. W.), von Nicotinsäureamid (Vitamin P. P.) und Nicotinsäurediaethylamid (Nikethamid, Coramin E. W.) werden geschildert. Besonders die Reaktion nach König (Bromcyan und Benzidin) eignet sich gut zum Nachweis obiger Pyridinderivate, soweit es sich nicht um die Hydrazide handelt. *Zur Bestimmung des Isonicotinsäurehydrazids* ist vor einer Reihe anderer Methoden die von H. Wojahn[3] am brauchbarsten. H. Christensen.

Alkaloidsalze, Aminophenazon, Antihistamine, quartäre Basen können nach E. Graf und E. Fiedler[4] mit einer gegen Papaverin- oder Strychninsalz eingestellten 0,05 n-Silicowolframsäurelösung unter Verwendung von Kongorot oder Metanilgelb als Adsorptionsindicator titriert werden. Die Äquivalenzpunkte sind

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 1015—1019 (1951). Univ. Ferrara.

[2] J. Pharmac. Belgique, N. S. **8**, 59—75 (1953). Lab. de la Pharm. Militaire Centrale, Antwerpen.

[3] Arzneimittel-Forsch. **2**, 324 (1952); vgl. diese Z. **139**, 396 (1953).

[4] Naturwissenschaften **39**, 556 (1952). Univ. Würzburg.

am Farbwechsel der Niederschläge einwandfrei zu erkennen. Das Verfahren ist auch für Injektionslösungen oder Tabletten geeignet. Es kann mit Vorteil besonders dort angewendet werden, wo die acidimetrische Titration versagt, z. B. bei extrem schwachen Basen (*Narcotin, Papaverin, Lobelin* usw.) und bei Salzen quartärer, nicht ausschüttelbarer Basen (*Aneurin, Cotarnin, Hydrastinin, Berberin, Eumydrin, Curareersatzmitteln*). — Cholin und Acetylcholin sind nicht bestimmbar. H. Zellner.

Über die Bestimmung von Alkaloiden in organischen Lösungsmitteln berichtet H. Wachsmuth[1] in Fortsetzung früherer Veröffentlichungen[2]. In ätherischem Medium erreicht er mit einem Kobaltrhodanidreagens noch eine positive Fällungsreaktion z. B. bei *Cocain* in einer Verdünnung von 1:25000. Mit Kobaltjodid reagiert Cocain positiv noch in Verdünnung von 1:100000, *Strychnin* bei 1:500000. Lösungen von BiJ_3 oder SbJ_3 in Alkohol und verdünnt mit Äther geben mit Alkaloiden außerordentlich empfindliche Reaktionen (1:1000000 bis 1:7000000). Die Reaktionen eignen sich auch zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide. Auch Silicowolframsäure reagiert mit einer Reihe von Alkaloiden in ätherischer Lösung sehr empfindlich (1:2000000). Uranylnitrat ist ebenfalls brauchbar, Reinecke-Salz ist interessant zur Acetylcholinbestimmung. Die Verwendungsmöglichkeiten der Pikrinsäure sind begrenzt, dagegen eignet sich 2,4-Dinitro-α-naphthol-7-sulfonsäure (Flaviansäure) außerordentlich gut. *Codein* und *Papaverin* reagieren mit ihr noch in Verdünnung von 1:500000, Cocain bei 1:2500000 und Strychnin noch bei 1:5000000. Nach einiger Wartezeit werden die Fällungen bei den meisten Alkaloiden kristallinisch. Es wurden *Codein, Strychnin* und *Pilocarpin* mit gutem Erfolg quantitativ bestimmt, die Resultate der Chininbestimmung waren nicht zufriedenstellend. Die wäßrigen Lösungen der Alkaloidflavianatkristalle sind lebhaft gefärbt und können zur Colorimetrie dienen. H. Christensen.

Eine adsorptionsanalytische Methode zur Bestimmung von Morphin in Opium wird von Florence C. Klee und E. R. Kirch[3] beschrieben. Das Verfahren beruht darauf, daß Morphin aus dem Opium mit siedendem Methanol extrahiert und dann mit demselben Lösungsmittel von einer *Florisilsäule* eluiert wird, wobei störende Substanzen wie Meconsäure und farbige Stoffe adsorbiert bleiben. Im Eluat wird das Morphin colorimetrisch mit dem Folin-Ciocalteu-Reagens bestimmt, das mit den Nebenalkaloiden nicht reagiert. Die Einzelheiten des Verfahrens, das genauer und schneller durchführbar ist als die amtliche amerikanische Methode, mögen im Original eingesehen werden. H. Sperlich.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Mutterkornalkaloiden benutzen K. Yamaguchi, T. Kawatani, T. Tabata, S. Fukushima und M. Ito[4] die Farbreaktion des Ergotamins mit p-Dimethylaminobenzaldehydreagens (J. P. VI oder USP XIV). Die Lichtabsorption wird bei 550 mμ gemessen. H. Sperlich.

Zur Nicotinbestimmung in Tabak empfehlen M. Staub und H. Furrer[5] die gravimetrische Bestimmung als Nicotindipikrat nach Staikoff[6], um die Fehler-

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S., 8, 76—80 (1953). Hôpital Stuyvenberg, Antwerpen.

[2] Bull. Soc. chim. belges **57**, 65 (1948); Chim. analytique **29**, 276 (1947); J. Pharmac. Belgique, März-April 1951.

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 146—150 (1953). Univ. of Illinois, Chicago, Ill. (USA).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **73**, 268—271 (1953) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Nation. Hyg. Lab., Tokyo.

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 490—498 (1952). Kantonales Labor., Zürich.

[6] Z. Unters. Lebensmittel **84**, 492 (1942).

quellen, die bei der titrimetrischen Methode nach Pfyl und Schmitt[1] auftreten, zu vermeiden. Das Verfahren wird verglichen mit der Kieselwolframsäuremethode nach Rasmussen[2]. Die Pikrinsäure zeigt nicht das Bestreben zu Einschlüssen wie die Silicowolframsäure. Durch Trocknen des Niederschlages bei 130° C ist eine Entfernung der Pikrinsäure möglich, da diese sich oberhalb ihres Schmelzpunktes (122,5° C) verflüchtigt, während das Nicotindipikrat (Fp 218 bis 222,5° C) bei dieser Temperatur noch kaum flüchtig ist. Mit Hilfe einer Schmelzpunktsbestimmung kann eine Verunreinigung durch Nebenalkaloide, insbesondere Nornicotin festgestellt werden. (Nornicotindipikrat: Fp 191—192° C). In diesem Fall empfiehlt es sich, die Nebenalkaloide nach dem Verfahren des Handbuches der Lebensmittelchemie[3] abzutrennen. — *Arbeitsweise.* Man schüttelt 10 g (bei Nicotingehalt über 2,5% 5 g) der fein vermahlenen Tabaksprobe (Siebmaschenweite 1,5 mm) in einem 500 ml-Stehkolben mit einer Lösung von 150 ml Wasser und 50—60 g Kochsalz. Nach mehrmaligem Umschwenken gibt man noch 10 g wasserfreies Kaliumcarbonat in 40 ml Wasser zu. Dann versetzt man das Tabaksgemisch mit 5—10 Tropfen Paraffinöl als Antischaummittel und destilliert im Wasserdampfstrome aus derselben Apparatur, die zur Bestimmung der flüchtigen Säure in Wein dient, bis das Destillat annähernd die Marke eines 500 ml Meßkolbens (bei nicotinarmen Tabaken eines 300 ml-Meßkolbens) erreicht hat. Der Meßkolben wird bis zur Marke aufgefüllt und das durchgeschüttelte Destillat durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 100 ml des Filtrats neutralisiert man mit 0,25 n Salzsäure gegen Methylrot und versetzt noch mit 0,3 ml überschüssiger Salzsäure. Die Fällung mit 50 ml 0,05 m Pikrinsäurelösung wird langsam unter Rühren vorgenommen. Nach 2—3stündigem Stehen im Eisschrank (bei weniger als 15 mg Fällung nach bis zu 18stündigem Stehen) filtriert man in einen Glasfiltertiegel (G 4), spült die Niederschlagreste mit dem Filtrat in den Tiegel, wäscht dann 3mal mit je 6 ml 0,017 m (Verdünnung 1 + 2) und 2mal mit je 6 ml 0,005 m (Verdünnung 1 + 9) Pikrinsäurelösung und trocknet den Tiegel in liegender Stellung $2^1/_2$ Std bei 130° C. Berechnung: mg Niederschlag × 0,2614 = mg Nicotin in 100 ml Destillat.

Doris Heiligmann.

Zum Nachweis von Khellin versetzt man nach E. E. Vonesch und O. A. Guagnini[1] die zu prüfende Lösung mit dem gleichen Volumen einer 2%igen Lösung von Reinecke-Salz in 3 n Salzsäure. In Anwesenheit von Khellin entsteht ein aus gelben bis kastanienbraunen, zugespitzten Nadeln, einzeln oder in Bündeln, bestehender Niederschlag, der in Wasser, Säuren und Äther unlöslich, in Aceton, Äthanol, Methanol und besonders leicht in Benzol löslich ist. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,02 μg Khellin/ml. Desmethylkhellin gibt die Reaktion nicht.

Irmgard Schweitzer.

Für die Wasserbestimmung in Rutin, das an der Luft leicht 3 Mole H_2O aufnehmen kann, benutzen J. Naghski, E. F. Mellon, A. H. Korn und C. L. Ogg[5] besondere Wägegläschen oder die Beschickungsröhren nach W. L. Porter, B. A. Brice, M. J. Copley und F. J. Couch[6]. Diese besitzen eine seitlich durch Kappe und Oberteil des Röhrchens gehende Bohrung, sodaß man durch eine leichte Drehung

---

[1] Z. Unters. Lebensmittel **54**, 65 (1927).

[2] Vgl. diese Z. **55**, 92 (1916).

[3] Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 6, S. 296.

[4] An. Asoc. quím. argent. **41**, 23—26 (1953). Univ. de Ciudad Eva Perón.

[5] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 599—602 (1952). US. Deptm. Agricult., Philadelphia, Pa. (USA).

[6] US. Deptm. Agricult. AIC-159. July 1947.

der Kappe den Inhalt mit der Außenluft in Verbindung bringen oder davor schützen kann. Man wägt in die getrockneten Wägegläschen 0,5 g luftfeuchtes Rutin ein und bringt sie mit geöffnetem Seitenloch in den Vakuumofen bei 125° C. Dieser Ofen ist mit Einlaß- und Auslaßvorkammern auf beiden gegenüberliegenden Seiten und einem Vakuumanzeiger an der selbstschließenden Tür versehen. Am Boden des Ofens befindet sich eine Schale mit Magnesiumperchlorat oder wasserfreiem Bariumoxyd. Die Luft wird vor Eintritt in die Einlaßschleuse in einem Trockensystem mit konzentrierter Schwefelsäure, wasserfreiem Calciumsulfat und Phosphorpentoxyd sorgfältig von Feuchtigkeit befreit. Man läßt den Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min über Nacht (16 Std) über die Probe streichen. Nach Aufhebung des Vakuums schickt man noch 10 min lang Luft bei Atmosphärendruck durch den Ofen. Dann verschließt man das Wägeröhrchen sofort durch Drehen der Verschlußkappe und stellt schließlich im Exsiccator den Feuchtigkeitsverlust durch Wägen fest. H. Zellner.

Zur quantitativen Bestimmung von Streptomycin wird von E. M. Savickaja und V. D. Kareeva[1] eine colorimetrische Methode vorgeschlagen, welche auf der Farbmessung des gelb gefärbten 2,4-Dinitrophenylhydrazons von Streptomycin beruht. Anwesendes Mannosidostreptomycin wird mitbestimmt. Als Funktion der Konzentration dient die optische Dichte D im Absorptionsband der Lösung bei $\lambda =$ 4300 Å. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Es werden zwei Varianten vorgeschlagen. — *Ausführung.* Man gibt in einem 15—20 ml großen, mit Schliffstopfen versehenen Reagensglas zu 10 ml Lösung, mit einem Gehalt von 20—120 μg/ml Streptomycin, 0,5 ml Reagenslösung, die aus 0,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 1 ml konz. Schwefelsäure, 1,5 ml Wasser und 5 ml Alkohol hergestellt wird. Das verschlossene Reagensglas wird 2,5 min im siedenden Wasserbad erwärmt, abgekühlt, die Lösung 4 mal mit je 10 ml Butylacetat extrahiert, die gelb gefärbte, wäßrige Phase in eine 10 mm lange Küvette übergeführt und die optische Dichte bei 430 mμ gegen Wasser gemessen. — Man kann auch 10 ml der zu untersuchenden Lösung in einem 50—100 ml-Scheidetrichter mit 0,5 ml Reagenslösung mischen, 2 Std bei Zimmertemperatur stehen lassen, danach 4mal mit Butylacetat extrahieren und weiter wie oben verfahren. — Nach beiden Varianten können in 10 mm-Küvetten noch 15—20 μg/ml Streptomycin bestimmt werden, in 40 mm Küvetten noch 5 μg/ml. Die Reproduzierbarkeit beträgt 2%. — Zur Bestimmung von Streptomycin in Kulturen enteiweißt man zunächst mit 15%iger Trichloressigsäure, entfernt den Säureüberschuß durch Extraktion mit Benzylalkohol und entfärbt die Flüssigkeit mit 0,5 g aktiver Kohle in stark saurer Lösung, (p_H 1,5—2). Eine Inaktivierung von Streptomycin tritt bei dieser Acidität in 1—2 Std noch nicht ein. Bei Abwesenheit oder geringem Gehalt von Mannosidostreptomycin stimmt der Streptomycingehalt in der Probe mit der mikrobiologischen Aktivität des Präparates überein. A. Trofimow.

[1] Ž. anal. Chim. 8, 46—49 (1953) [Russisch]. Allunions wissensch. Forsch.-Inst. für Penicillin u. and. Antibiotica, Moskau.